

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (5)

Izdan 1 novembra 1932.

## PATENTNI SPIS BR. 9212

**Lonza-Werke Elektrochemische Fabriken G. m. b. H., Waldsbut,  
Baden, Nemačka.**

Postupak za spravljanje gline.

Prijava od 6 marta 1931.

Važi od 1 decembra 1931.

Pravo prvenstva od 7 marta 1930 (Nemačka).

Predmet pronalaska je jedan postupak, kojim je moguće spravljanje čistu, a naročito za dalju preradu na aluminijum i na soli aluminijumove podesnu glinu iz aluminata zemno-alkalnih metala.

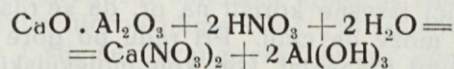
Poznati postupak za spravljanje gline iz zemno-alkalnih aluminata osniva se na tome, što se prvo izvede izmena zemnoalkalnih aluminata sa alkalnim hidrosidima ili alkalnim karbonatima u alkalni aluminat, a zadnji se dalje može da prerađuje na pr. sa tako zvanim Bayer-ovim postupkom.

Glina, dobivena poznatim postupcima iz zemno-alkalnih aluminata sadrži stalno stepne primese, kao što su na pr. oksid gvožđa, silicijumova kiselina, titanova kiselina.

Po ovom pronalasku zemnoalkalni aluminat, koji služi kao polazni materijal, rastvori se pomoću podesnih rastvarača u danom slučaju i razaranjem istog. Ovakvi rastvarači su vodeni rastvori soli na pr. vodeni rastvori soli zemno-alkalnih metala. Pri tome uspeva se da se rastvori celokupna količina gline.

Ovakvi rastvori kalcijum aluminata, koji su dobiveni iz sirovih zemno-alkalnih aluminata, na pr. žarenjem elektrokorunda sa krečom, potpuno su slobodni od primesa; mogu se preraditi na najčistiju glinu svakim postupkom, sojim se može da odvoji aluminijum od zemno-alkalnih metala.

Dobiveni rastvori mogu se na pr. dalje prerađivati dodatkom malih količina kiselina po jednačini:



Kao što je nađeno za kvantitativno taloženje gline potrebne su znatno manje količine kiseline, na pr. samo oko 1/4 one količine kiseline, koje bi potrebne bile po gornjoj jednačini, pošto je kao što izgleda aluminat u rastvoru već u velikoj meri hidrolizovan. Ali pošto je ovim postupkom moguće istovremeno dobivanje soli zemno-alkalnih metala, korisno se može upotrebiti i izračunata količina kiseline.

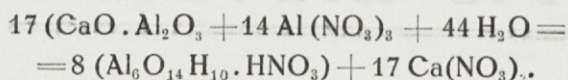
Od staložene čiste gline odvojeni, prvobitni vrlo razblaženi rastvor (na pr. oko 0.15%-ni) kalcijumovih soli, može se upotrebiti za ekstrahovanje, daljih količina sirovog aluminata, celishodno se rastvor toliko dugo iskorišćava u kružnom procesu, dok ne postigne jednu koncentraciju, koja dozvoljava njegovu preradu na čvrste kalcijumove soli. Pri preradi na pr. barijum-aluminata sadrži od gline odvojeni filtrat već posle dvogube upotrebe za ekstrahovanje toliko soli zemno-alkalnog metala, da je prerada ovog rastvora na čvrstu barijumovu so ekonomski moguća.

U mesto slobodnih kiselina, kao što su azotna kiselina, hlorovodonična kiselina, sirćetna kiselina, koje grade rastvorne soli za zemno-alkalnim metalima, mogu se upotrebiti i takve soli ovih kiselina, čije su baze u vodi rastvorne a ne grade aluminata. Kao takve dolaze u obzir na pr. amonijumove soli kao amonijum-hlorid, amonijum nitrat i tome slično. Kao kiselina za

taloženje može da se upotrebi i vodonik sulfid.

Dalje je nađeno, da se rastvorljivost zemno-alkalnih aluminata znatno može da poveća upotrebom rastvora, koji sadrži aluminiumove soli, kao rastvarače, na pr. upotrebom jednog rastvora aluminium nitrata ili aluminium-nitrata i kalcium-nitrata u vodi.

Pri upotrebi ovih rastvora rastvara se glina kao bazna aluminiumova so a zemno-alkalije, kao zemno-alkalne soli na pr. po jednačini:



Bazna aluminiumova so koja postaje po ovom primeru je so Schumberger-ovog tako zvanog „trialuminiumhidroksida“ (vidi Gmelin Kraut VII izdanje, sveska II, 2 strana 597).

Molekularni odnos aluminata prema aluminiumovoj soli koja se nalazi u rastvoru u izvesnim granicama može da varira. Određenim molekulskim odnosima mogu se postići izvesne koristi na pr. da se rastvor lako može da cedi. Pri radu po gore pomenutoj jednačini, kod koje molekulski odnos oko 6:5 dobivaju se rastvori, koji se mogu dobro da cede samo ako su znatno razblaženi. Odredi li se molekulski, odnosno na pr. tako da na jedan mol aluminata dođu 2 ili više mola aluminiumove soli, dobiće se rastvori, koji su podjednaki za dalju preradu. Upotrebom rastvora, koji na 3 mola aluminata sadrže oko 10 mola soli aluminiuma, dolazi na pr. do 17%-nih rastvora, koji se dobro cede posle razblaživanja na oko 8% rastvora.

Upotrebom rastvora, koji sadrže jednu aluminiumovu so, na pr. aluminium nitrat, ili aluminiumovu so i kalciumovu so na pr. aluminium-nitrat i kalcium-nitrat, taloženje gline ne može da se izvodi dodavanjem kiseline, jer u ovom slučaju postoji višak kiseline prema zemno-alkalnim-oksidima. Ali su mogući drugi putevi za oduvanje gline od zemno-alkalija naročito sa sredstvima za taloženje, koja nisu kisela. Izdvajanje se može vršiti na pr. na poznat način sa amonijakom. Pri tome se može rastvor odvojen od staložene gline, a koja sadrži amonijumove i zemnoalkalne soli, na pr. dodatkom zemno-alkalnih oksida da oslobodi od amonijaka, koji se može da upotrebi za nova taloženja, dok se preostali rastvor zemno-alkalnih soli posle dodatka aluminiumovih soli može da upotrebi za ponovno rastvaranje aluminata. Kada koncentracija zemnoalkalnih soli u rastvoru postane dovoljno velika, rastvor se može da preradi na čvrste zemno-alkalne soli.

Za izvođenje ekstrakcionog postupka potrebni rastvor aluminiumove soli može se na najjednostavniji način tako da dobije, što se staložena glina radi uklanjanja zadnjih ostataka zemno-alkalija ispira sa kiselinom, pri čemu se ponovo rastvara jedan deo gline.

Najzad je još nađeno, da se glina iz rastvora baznih aluminiumovih soli, kao što se po predstojećim metodama ili i na drugi način mogu da dobiju, može elektrolizom da staloži na jednoslavan i korisan način. Pri ovome se razlažu bazne aluminiumove soli, gradeći kisele soli na pr.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{HNO}_3$  i  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Filtrat od gline, koji sadrži pored kisele soli aluminiuma još i zemno-alkalne soli može se upotrebljavati za nova rastvaranja sve dolye, dok mu koncentracija u zemno alkalnim solima ne postane dovoljno velika, kada se postigne ova tačka, taloži se glina, koja se nalazi još u rastvoru kao kisela so na pr. sa zemno-alkalnim hidroksidima, a rastvor se prerađuje na zemno alkalne soli. Staložena glina, koja sadrži kao primese višak zemno-alkalnih-oksida može se rastvoriti u kiselini zatim se opet može da upotrebi kao tečnost za rastvaranje.

#### Primeri:

1. Kalciumaluminat  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  formule, spravljen žarenjem od 65 delova elektrokorunda (94%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,5%  $\text{SiO}_2$ , 0,3%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3,2%  $\text{TiO}_2$ ) sa 35 delova kreča, ekstrahuje se sa vrelim rastvorom kalcium nitrata, cedi se i iz filtrata kvantitativno se taloži glina, dodatkom od 2 ekvivalenta kiseline ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) na jedan mol rastvorenog  $\text{CaO}$ . Ceđenjem i kalcinisanjem dobiva se hemiski čista glina. Rastvor kalciumove soli upotrebljava se za ekstrahovanje daljih količina aluminata ili se pak ukuvava radi dobivanja kalciumove soli.

2. Barium aluminat  $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  formule rastvori se u rastvoru zemno-alkalnih soli, ceđenjem odvoji od nerastvornog ostatka i u rastvoru taloži se glina kao u primeru 1 dodatkom od 2 ekvivalenta kiseline ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Rastvor bariumove soli može da se dobije ovde već toliko koncentrovan, da je moguća njegova direktna prerada na bariumove soli.

3. I  $\text{H}_2\text{S}$  treba smatrati kao kiselinu u smislu postupka jer i ona razlaže zemno-alkalne aluminata u njihovim rastvorima i to u zemno-alkalne hidrosulfide i  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Preimućstvo ovog je još i to da višak  $\text{H}_2\text{S}$  ne izaziva ponovno rastvaranje gline. Izmenom ceđenog rastvora hidrosulfida sa jednom jačom kiselinom može  $\text{H}_2\text{S}$  da se istera i upotrebi za taloženje daljih količi-

na  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , pri čemu postaje pored gline opet jedna zemno-alkalna so.

4. 1 deo kalcium aluminata sa 60-32%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zagreva se do ključanja sa 10 delova 40% rastvora  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  i cedi se posle rastvaranja. Ostatak od 12.96% aluminata sadrži sve primese istog, od gline je rastvoreno 99% (59.76% aluminata) i  $\text{CaO}$ , 28% od težine aluminata. Rastvor se izlaže elektrolizi sa naponom 12 volti pri čem se stalože 57.3% rastvorene gline.

#### Patentni zahtevi:

1. Postupak za spravljanje naročito za dalju preradu na aluminium i aluminiovve soli podesne gline, iz zemno-alkalnih aluminata, naznačen time, što se aluminat rastvara u vodenim rastvorima soli i glina taloži iz ovih rastvora.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se za rastvaranje aluminata upotrebljavaju rastvori soli aluminiuma ili zemno-alkalnih metala ili jednih i drugih.

3. Postupak po zahtevu 1—2, naznačen time, što se rastvor, koji preostaje posle ceđenja staložene gline prerađuje na čvrste zemno-alkalne soli.

4. Postupak po zahtevu 1—2, naznačen time, što se od staložene gline odvojeni rastvor zemno-alkalnih soli upotrebljava za rastvaranje novih količina aluminata, celishodno tako, što se sve donde drži u pokretu u kružnom procesu dok se ne po-

stigne jedna viša koncentracija u zemno-alkalnim solima.

5. Postupak po zahtevu 1—4, naznačen time, što se za rastvaranje aluminata potrebne aluminiovve soli dobivaju ispiranjem staložene gline sa kiselinama.

6. Postupak po zahtevu 1—5, naznačen time, što se taloženje gline iz njenih rastvora izvodi sa kiselinama, pri čemu se na 1 mol zemno-alkalnih oksida upotrebljavaju 2 ekvivalenta kiseline ili manje.

7. Postupak po zahtevu 1—5, naznačen time, što se taloženje gline iz njenih rastvora izvodi sa sredstvima za taloženje, koja nisu kisela, na pr. sa amoniakom.

8. Postupak po zahtevu 1—5, naznačen time, što se taloženje gline izvodi elektrolizom, pri čemu su preostali rastvor koji sadrži jedan deo gline i svu zemno-alkalnu so, može da upotrebi za dalje rastvaranje aluminata.

9. Postupak po zahtevu 8, naznačen time, što se iz preostalog rastvora posle odvajanja elektrolitički staložene gline sa zemno-alkalnim hidrosidima taloži još rastvorena glina i što se filtrat prerađuje na zemno-alkalne soli.

10. Postupak po zahtevu 9, naznačen time, što se po ovome dobiveni talog gline rastvara u kiselini, što se tako dobiveni rastvor opet upotrebljava za rastvaranje alumineta.

