

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 40 (1)

Izdan 1 juna 1933.

## PATENTNI SPIS BR. 10052

Meyer Mineral Separation Company, Pittsburgh, U. S. A.

Poboljšanja kod postupka za ponovno dobijanje metala iz ruda i drugih materijala, koji sadrže metale.

Prijava od 27 aprila 1931.

Važi od 1 septembra 1932.

Traženo pravo prvenstva od 8 oktobra 1930 (U. S. A.)

Ovaj pronalazak se odnosi na tretiranje ruda i drugih materijala, koji sadrže metale, radi ponovnog dobivanja njihova metala, naročito pirometalurškim postupcima.

Veći deo ovog pronalaska sastoji se u tome, da dadne metalurški postupak, koji poboljšava prinose ekstrakcije, da se može primeniti na veliki broj materijala, da proširuje ekonomično tretiranje ruda na veštačke, prirodne ili modifikovane do izvesnog stepena ili netopljive materijale, koji imaju metala i da se može primeniti na gotovo pripravljeni rastvor metalnih materijala uopšte, ma kakav bio njihov oblik ili stanje ili sastav.

Naročiti deo pronalaska sastoji se u tome, da dadne postupak za hloriranje pretahodnog tipa, koji se može primeniti na gotov i ekonomično napravljen rastvor metalnih materijala a osobito na tretiranje ruda oksidnog tipa, obuhvatajući na primer okside, sulfate, silikate i karbonate.

Ovaj pronalazak se osniva na tom otkriću osobito korisnih uslova za uvođenje reaktivnih gasova u rude tako, da njihove metale pretvori u oblike, koji se mogu lako podvrći ponovnom prostom dobivanju. On se još naročito osniva na tom otkriću, da se osobito efikasno i mnogo jače rastvaranje metalnih materijala može izvršiti pomoću gasovitog reagensa, ako materijal, što se tretira sadrži »reaktivni me-

tal« u nižem strupnju valence, i ako je u materijalu prisutna vlaga do izvesnog stepena i za izvesno vreme, što će se docnije potpunije opisati.

Dalje sam otkrio da ako se na materijal, koji sadrži reaktivni metal i vlagu, kao što je malo čas navedeno, dejstvuje gasovitim reagensom na normalnoj ili približno normalnoj temperaturi, pa se zatim temperatura povišava otprilike do iznad 100° C, dešava se naročito dragoceno rastvorno dejstvo, pa se zatim temperatura povećava dok ne dostigne oko 200° do 400° u prisustvu kiseonika.

U saglasnosti sa ovim pronalaskom rastvaranje ma kojeg netopljivog metalnog materijala, na koji pomenuti reagens nije dejstvovao, može se tada dopuniti pomoću nascentnog hlora ili drugog podesnog halogena, na temperaturi preko 400° C.

Ovaj pronalazak se najbolje izvodi kad se vrši stalno tretiranje na opisani način, kombinovan s ponovnim kruženjem suprotne struje poglavito konstantnih količina reaktivnih gasova.

Izraz »reaktivni metal« kao što se ovde upotrebljava odnosi se na metal, koji može da postoji u svojim jedinjenjima u višoj i nižoj valenci ili da gradi »i« — i »o« — jedinjenja, na primer bakar, gvožđe, mangan. Za većinu svrha gvožđe se pretpostavlja kao reaktivni metal, i pošto se prema ovom pronalasku reaktivni metal upo-

trebljava na nižem stupnju valence, fero-gvožđe će služiti ovde za ilustraciju, ali ovaj se pronalazak ne ograničava na nj. Magnetični oksid gvožđa (fero-feri-oksidi) tako isto se ovde smatra kao fero-oksidi, jer deluju na sličan način.

Koristi ovoga pronalaska delimično zavise od mog otkrića, preimućstava, koja se postižu upotrebom reaktivnog metala u nižem stupnju valence, konvencionalno označena o-jedinjenja. Otkrio sam da se reaktivni metalni o-oksidi jedine s reaktivnim gasovima mnogo lakše nego takvi oksidi i-stupnja. Tako, u prisustvu vode feri-oksidi i hlor se ne jedine u primetnoj količini, da bi dali hloride gvožđa. Tako isto, feri-oksidi se ne jedine ni blizu tako lako sa hlorovodoničnom, sumpornom ili sumporastom kiselinom, u prisustvu vlage, kao fero-oksidi.

Dalje koristi moga otkrića da reaktivni metalni oksidi na o- imaju preimućstvo koja potiču od osobine njihovih jedinjenja. Na primer, reaktivna metalna i-jedinjenja raspadaju se lakše i na nižoj temperaturi nego o-jedinjenja, te stoga rasturanje takvog i-jedinjenja na ovaj način smanjuje njegovu efikasnost kao reagensa za napadanje metalnih materijala. Na primer, feri-hlorid se raspada lako u feri-oksidi i hlorovodoničnu kiselinu na od prilike 100°. Fero-hlorid se pak raspada polako i postepeno na od otprilike 250—500° u prisustvu kiseonika.

Sa ovih razloga feri-oksidi i feri-hloridi su samo indiferentni reagensi u rastvaranju metalnih materijala. Nasuprot tome podobnost fero-oksida da lako veže hlor i lagano raspadanje fero-hlorida čini ga naročito korisnim i efikasnim reagensom, osobito na temperaturama od 250—500° C. Isti faktori tako isto važe za feri- i fero-sulfat.

Obeležje je dakle postupaka ovog pronalaska da je reaktivni metalni o-oksidi u višku, dokle se ne završi perioda postajanja o-reagensa. Posle toga se ova jedinjenja termički razlože na i-oksidi i reaktivne gasove, koji deluju na metalne materijale, na primer pretvarajući ih u hloride.

Mnoge rude sadrže gvožđa u iznosima, dovoljnim za svrhe ovog pronalaska, koje se može pretvoriti u fero-oblik. Koristi ovog pronalaska mogu se pak potpuno realizovati dodajući fero-gvožđe materijalu za tretiranje, da bi se naknadio bilo jedan deo, bio sav reaktivni metal. Kao što će se docnije iscrpnije videti, ovo se može postići dodajući feri-oksidi ili fero-feri-oksidi rudi, ili feri-hlorid, ili na neki drugi način.

Gasoviti reagensi, što dolaze u obzir su oni, koji su podobni da deluju na re-

aktivne metale dajući jedinjenja, koja se mogu termički rastaviti tako da proizvedu reaktivne gasove, koji lako reaguju s metalnim materijalima, obrazujući s njima rastvorna jedinjenja. Takvi gasovi su, na primer sumpor dioksidi, hlor i gasovita hlorovodonična kiselina. Kod nekih ruda upotreba samog hlora dovoljna je u prethodnim stupnjima tretiranja, t. j. pri tretiranju kvašene rude, kao što je navedeno. U izvesnim slučajevima, kao s oksidovanim dragocnim metalnim rudama, mogu se često dobiti povoljni rezultati, tretirajući vlažnu rudu sumpor-dioksidom i hlorom. U takvim slučajevima iznos reaktivnog metala može se svesti na minimalne količine.

Dalje odlike ovog pronalaska i principa njegove primene na osobite tipove ruda, ili u kombinaciji s drugim postupcima, videće se iz sledećeg detaljnog opisa i primera, koji su navedeni kao tipični za pronalazak.

Ranije se pretvaranje u hloride oksidnih ruda smatralo za izvanredno teško i ekonomski je bilo nemoguće, postupci, koje daje ovaj pronalazak naročito su udešeni za ekonomično tretiranje oksidovanih ruda, te je sa tih razloga njihovo tretiranje odabrano da posluži kao primer za to. Dalje, kako su neke sulfidne rude netopljive, ovaj primer se može protegnuti da obuhvati sa ovim oksidima neki deo takvog nerastvornog sulfida. Takav materijal bi se, na primer, redovno dobio pržeći ma koju niklovu sulfidnu rudu, i redovno bi izvesan iznos gvožđa bio prisutan. Radi ilustracije, može se smatrati, da je gvožđe delimično prisutno kao sulfid i delimično kao oksid, sa izvesnom količinom sulfata ili bez nje. Kao što je poznato, ovo bi se redovno postiglo sa ma kojom sulfidnom rudom, prženom nešto manje od potpunog prženja.

Saglasno s ovim pronalaskom ruda koja sadrži fero-gvožđe, unese se u podesnu peć i prži se izlažući je postepenom povišavanju temperature u prisustvu kiseonika i reaktivnog gasa. Kao što je ranije pomenuto, ruda do otvora peći sadrži poglavito ograničenu količinu vlage, koja naročito daje efikasan napad. Ruda tako nakvašena može se označiti radi kratkoće izlaganja, u »kvazi — vlažnom stanju«.

Kako se ovde upotrebljava, takvo »kvazi-vlažno stanje« znači da slobodne tečnosti nema u međuprostorima rude i da ne postoji primetan sloj tečnosti na individualnim česticama. Takva ruda je jedva vlažna pri dodiru, te je potreban znatan pritisak ruke, da se zgrudva, posle čega se opet lako istroši. Deo rude u ovom obliku

zauzima višu zapreminu od one, koju je zauzimala bilo pre nego što je pokvašena, bilo kad je tečnost u višku od one količine što je prisutna. Nezbijen, otvoren sklop takve rude potpomaže uzastopne reakcije na metalne materijale. Ako postoji višak tečnosti, potrebno je primeniti toplotu, da bi se postiglo »kvazi«-vlažno stanje.

Aparat za prženje je prvenstveno rotaciona peć s bubnjem, ma da se peć s mnogostrukim ognjištima može upotrebiti. Glavna obeležja su podobnost, da se podjednako meša unesena ruda i da se pribave zone podesne temperature.

U praksi ovoga pronalaska strujanje gasova u peći je u suprotnom pravcu od kretanja rude, a ruda, koja se unosi dolazi prvo u zonu, koja je bliska otvoru i koja se zona održava na takvoj temperaturi, da se vlaga, što potiče od pare, koju sa sobom nose gasovi peći, kondenzuje na rudi. Ruda, koja se prvput unosi u peć i čije prženje počinje u saglasnosti sa ovom praksom, nosi sa sobom vlagu; bolje je da ona bude »kvazi-vlažna«. Čim se uslovi za operaciju uspostave, u peći obično ima dovoljno vlage, za svrhe ovoga pronalaska, te ruda, koja se zatim unosi, ne treba da bude vlažna, već se može unositi suva ili poglavito suva. Takva ruda postaće »kvazi-vlažna« u zoni bliskoj otvoru kondenzacijom pare, isterane iz rude dočnije. Ipak se neznatna količina vlage može uneti zajedno s rudom, da bi se zamenila vlaga, koja se izgubi u toku operacije, a tako isto da bi se predupredilo pretvaranje u prah sitno samševene rude. Obično je dovoljno jedan do dva procenta vlage u rudi.

Ovo »kvazi-kvašenje« stavlja rudu u položaj povoljan za primanje i fiksiranje gasovitog reagensa, unesenog u suprotnom pravcu kretanja gasova. Tako na reaktivno metalno jedinjenje, kao na primer ferro-oksidi, dejstvovalaće hlor, te će se u toplijim sledećim zonama osloboditi hlorovodonična kiselina uz postajanje ferohlorida.

Iz zone, bliske otvoru »kvazi-mokra« ruda, promenjena uticajem reaktivnog gasa, ulazi u zonu, čija temperatura postepeno raste. Ovde se vlaga isteruje iz rude u obliku pare i vraća se ponova, suprotnom strujom gasa, rudi, koja tek dolazi. Povećana temperatura izaziva takođe raspadanje ferohlorida, a ovo raspadanje može početi već na 80° C sa podesno kvašenom rudom i u prisustvu kiseonika. Raspadanje ide postupno dalje do iznad 400° C. Sadašnja praksa je pokazala da do od prilike 250° C ima u rudi dovoljno vlage za obrazovanje nešto hlorovodonične ki-

seline. Uopšte temperatura ove zone je između približnih vrednosti, koje su navedene.

Hlor i tako oslobodena hlorovodonična kiselina dejstvuju na metalne materijale dajući hloride. Feri-hlorid i slična jedinjenja u svojn višem stupnju valence, mnogo su manje efikasni za ovu svrhu. S druge strane, a na tome se delimično osniva moj pronalazak, mnogo veća efikasnost se postiže upotrebom reaktivnog metalnog jedinjenja u nižem stepenu valence. Ovo delimično potiče od povećane isparljivosti i podobnosti da se produži raspadanje, pri čemu je iznos oslobođenog hlora takav, da je najveći deo podoban da dejstvuje na metalne materijale.

U stvari, tako postignuto dejstvo hlorodovanja je tako duboko, da će u kořiko ruda ostavljati ovu zonu veliki deo metala u vlažnim materijalima biti pretvoren u hlorid. Da bi pretvaranje u hlorid bilo potpuno, ako je potrebno, ruda zatim prelazi u zonu maksimalne toplote, na primer na 450° do 500° C ili čak na 550° C. Ovde se vrši raspadanje nekog halogenida, kao na primer kuhinjske soli, pri čemu kombinovano dejstvo nascentnog halogena i visoke temperature dopunjavaju dejstvo čak na najnetopljivija jedinjenja. Takvo raspadanje halogenida takođe daje hlor i da bi se nadoknadio onaj hlor potrošen pri obrazovanju hlorida metalnog materijala, te se na taj način stvara dovoljno hlora za neprekidnu operaciju.

Halogenid, upotrebljen u ovoj zoni može se pomešati s rudom, koja se unosi u peć ili se može dodati tek kad ruda tu dođe. Njegovo raspadanje može se izvršiti pomoću gasovitih oksida sumpora, koji ulaze u peć u saglasnosti s navedenim principom suprotne struje. Sulfati, koji se nalaze u rudi, kao i oni sulfati, koji postaju prethodnim prženjem sulfidnih ruda, mogu se, pak, primeniti za ovu svrhu. Takvi materijali označavaju se ovde kao sulfatne sastavnice, jer njihovo dejstvo da dadnu slobodan halogen isto je, bilo one gasovite, na primer sumpor dioksid, ili čvrste kao sulfati. Kada se upotrebe gasovi dobiveni pri sagorevanju sumpora ili prilikom operacija prženja, bolje je da uvedeni gas sadrži oko 1 do 3 procenta sumpor dioksida, kada treba da se metalni materijali dobiju kao hloridi.

Obično je poželjno sniziti temperaturu proizvoda pre no što se isprazni u običnoj atmosferi, da bi se metalni hloridi zadržali kao takvi. Ovo se može postići pribavljanjem nezagrevane ili hladne zone pored otvora za rudu i propuštajući kiseonik, koji sadrži vazduha preko rude u o-

vom delu. U većini slučajeva ruda se može isprazniti u vazduhu na temperaturi ispod od prilike 300° C.

Tako se vidi da ruda prolazi kroz uzastopne zone temperature, koja postepeno rasti do maksimuma, u jednoj od tih zona se postiže opsežno pretvaranje u hlorid metalnih materijala. Tako isto reaktivni gas i vlaga stalno cirkulišu u peći.

Pri pretvaranju u hlorid oksidovanih ruda pomoću principa suprotne struje, gasovi teku iz oblasti visoke temperature, ka zoni kondenzacije pare. Ovo proticanje gasova, kombinovano s povišavanjem temperature, proizvodi stalno kruženje vode i halogena, oslobođenog u zagrejanim zonama reakcije.

Gde je prisutna vlaga, u izvesnoj razmeri se obrazuje hlorovodonična kiselina, ali to je obuhvaćeno u ovom opisu pod nazivom hlora. Hlor, potrošen pri obrazovanju hlorida metalnog materijala, najprostije se zamenjuje raspadanjem natrium-hlorida dodatog rudi. Prisustvo fero-gvožda, obično u obliku fero-oksida ili magnezita, obezbeđuje u velikoj meri apsorpciju hlora u hladnoj zoni susednog otvora. Tako isto fero-hlorid u prisustvu kiseonika ulazi u reakcije postajanja hlorida.

Kontrola je prosta jer se natrium-hlorid prvenstveno dodaje rudi u količini približno hemijski ekvivalentnoj materijalu, koji treba da se pretvori u hlorid, te se tako stvara približno konstantna atmosfera hlora. Prisustvo u rudi fero-oksida bar u odgovarajućim količinama održava višak fero-gvožda, što je i poželjno. Snabdevanje većim razmerama natrium-hlorida i fero-oksida je uveliko pitanje ekonomije, ali je u granicama ovog pronalaska.

Kiseonik se troši u peći do izvesnog iznosa i njegova koncentracija reguliše se u peći prvenstveno tako, da neznatna količina u vodi rastvorenog gvožda ostaje u rudi, koja se prazni. To ukazuje na prisustvo prave količine kiseonika u zoni raspadanja fero-hlorida i teži da umanjí oksidaciju hlorida metalnog materijala. Vazduh, koji se tako uvodi, rashlađuje pak proizvod, koji ide iz peći i povraća toplotu sistemu, a tako isto potpomaže različne reakcije u peći i smanjuje isparljivost hlorida. Oni, koji se razumeju u ovom poslu, razumeće varijacije tako pružene kontrole i dejstva suprotne struje gasova u dodiru s rudom.

Znatna varijacija hemijskih i mehaničkih uslova moguća je. Pretvaranje u hloride na primer prvenstveno se primenjuje na oksidovane rude, ali sulfidne rude mogu biti prisutne u izvesnoj razmeri, pa čak i

sačinjavati celu rudu, koja se od jednom unese u peć. Ipak, pri pretvaranju u hloride bolje je sulfidne rude prethodno oksidovati. Isto tako, nasuprot napred opisanoj praksi, ruda se, pomešana sa fero-hloridom može učiniti »kvazi«-kvasnom, pa onda, u stalnoj ili ravnomernoj atmosferi hlora i ograničenom sadržaju kiseonika, može se zagrevati u razmacima označenih temperatura. Dalje, izvesne rude ne traže visoku temperaturu raspadanja natrium-hlorida. Isto tako, apsorpcija hloridnih gasova i vlage od strane rude, može se izvršiti u posebnom aparatu, pa zatim tako tretirana ruda uneti u zagrejanu peć za prženje i pretvaranje u hloride, pa dobivene gasove ponovo apsorbovati u kakvom posebnom aparatu.

U praksi ovog pronalaska dopuštena je velika granica u pogledu veličine čestice rude, čak i s datom rudom. Sa nekim rudama, na primer sa izvesnim bakarno-zlatnim rudama, dovoljno je sitnjenje da prođe kroz otvore na situ široke 0,42 mm, pa se čak dopušta da otvori budu približno 2 mm, i sitna ruda može pratiti glavni deo rude. U drugim slučajevima mlevenje je od izuzetne koristi i ovde se ruda prvenstveno usitni da prođe kroz otvore 0,105 mm, pa može biti tako sitno da prođe kroz otvore od 0,074 mm ili sitnije. Takvo mlevenje ne samo otvara netopljiv ili dragoceni metalni materijal, već i daje valjaniju kontrolu procesa.

Od koristi je takode, da gasovi, koji su u dodiru s rudom budu pod pritiskom. Ovo se lako postiže. Kod rotacione peći s bubnjem, na primer, prosto ograničavajući ili potpuno zatvarajući otvore i dopuštajući, da se pritisak stvori od gasova, oslobođenih u reakciji, ili još bolje, uvodeći vazduh pod pritiskom. Pritisak od približno 0.5 kg do 23 kg iznad atmosferskog pritiska je podesna granica. Periodično ili na mahove povećavanje ili smanjivanje pritiska je korisno. Upotreba pritiska olakšava vezivanje hlora od strane »kvazi«-mokre rude, koja sadrži fero-gvožde u hladnoj zoni bliskoj otvoru, i produžava raspadanje halogenskih reagensa. Dalje, to potpomaže dejstvo hlora na netopljiva jedinjenja u zoni više temperature, gde natrium-hlorid i sulfatne sastavnice reaguju. Upotreba pritiska pri pretvaranju u hloride je korisna osobito onda, gde se prethodnim tretiranjem postiže siromašno prženje ili staklasti sastav čestica rude.

Ruda odlazi zadržavajući metalne materijale u glavnom kao hloride, a većinom sve gvožde kao oksid. Ova pretvaranja se vrše do velike mere. Gvožde se hotimice

dobija kao oksid, jer je ovo naročito zgodno za rude radi prostog ispiranja, pošto se oksid gvožđa ne rastvara u vodi ili razblaženoj kiselini. Prisustvo suvišnih količina kiseonika u dodiru s rudom kada odlazi iz zona maksimalne toplotne nepoželjno je, jer bi to prouzrokovalo raspadanje hlorida metalnog materijala. Proširujući dalje ovaj pronalazak, ja sam otkrio, da mali procenat u vodi rastvorenog gvožđa, recimo pola ili tri četvrtine procenta, služi da sačuva hloride od neželjenog raspadanja. Obično lak dokaz o količini ili stanju kiseonika je upuštati ga dokle proba proizvoda ne pokaže, da je rastvorno gvožđe u rudi, koja se prazni u dovoljnoj razmeri, uzimimo dokle je u vodi rastvorno gvožđe ispod jednog procenta.

Toplota reakcije može se povećati, pa se prvenstveno i povećava, toplotom, dobivenom na drugi način. To se može postići uvođenjem gasova, dobivenih sagorevanjem ugljenog materijala. U izvesnim slučajevima bolje je zagrevati indirektno. Na primer jedan deo peći može biti zaštićen i zagrevan parom ili kroz njega se mogu propuštati vrući gasovi peći za prženje ili druge neke peći. Gas za zagrevanje se prvenstveno primenjuje na zonu maksimalne temperature ruda, a hlađenje se vrši blizu mesta, gde se prazni ruda.

U opsegu ovoga pronalaska je da se oslobodimo od unošenja soli ili neke ekvivalentne halogenske soli, bilo potpuno, bilo delimično dodajući fero-hlorid. Ili, sveža ruda koja sadržava fero-gvožđa, može se pokvasiti tečnošću i tada sa tečnošću u rudi mogu biti prisutne podesne količine hlorida za održavanje postupka. U mesto što se prvo primenjivao za dobijanje metalnih materijala u lako rastvornom obliku, ovaj pronalazak se može primeniti za dobijanje ganga za izvesnu naročitu svrhu. Na primer, gvozdene rude niskog stepena mogu se hlorovati da bi se učinile rastvornim i posle ispiranja dobija se sitna prečišćena gvozdena ruda, ili gang, gotova za uobičajeno tretiranje gvozdene rude. U izvesnim slučajevima metalni materijali se mogu opet dobiti u isparljivom obliku. Na primer, moguće je ispariti srebro na kraju pražnjenja rude iz peći ili modifikovati postupak, da se dobije arsen u gasu, koji ostavlja kraj otvora za rudu. Svako isparivanje pri krajnjem pražnjenju rude potpomaže se smanjivanjem vazdušne struje ili povišavanjem krajnje temperature hloridom ili prisutnom sulfatnom sastavnicom. Obično, pak se radije isparavanje svodi na minimum.

Onde, gde su metalni materijali osobito

visoki, kao kod nekih »koncentrovanih« ruda, korisno je u izvesnim slučajevima »razblažiti« rudu s materijalom nižega stepena, ali za materijale, koji sadrže do oko 10% metala obično nije potrebno nikakvo razblaženje. Glavna svrha i merilo takvog razblaženja je da spreči nagomilavanje suvišnih količina nagrađenih hlorida.

Vreme operacije varira prema materijalu, koji se tretira. Prženje od oko četiri časa pri jednakom razmeru kretanja rude u peći pokazalo se kao dovoljno prosečno vreme. Ovo je dobra stvar za sud operatara.

Tretiranje rude, pre prženja u cilju pretvaranja u hlorid, varira prema okolnostima i tome može ili ne može prethoditi ekstrakcija metalnih materijala. Na primer, oksidovana ruda često zahteva samo mlevenje da bi bila podesna za pretvaranje u hlorid, prema ovom pronalasku. Materijali, koji sadrže rastvorne stvari, kao što je sulfat bakra, bolje je da se isperu pre pretvaranja u hlorid prženjem. Isto tako, pošto je gvožđe naročito efikasno kao metalni reagens i uopšte je prisutno u rudi fero-gvožđe se može nagraditi in situ (-na mestu) podvrgavajući rudu prethodnom redukovanju. U ogledima ovoga pronalaska to se postiglo prosto tretirajući rudu, na primer niklo-silikatnu rudu, generatorskim gasom ili sumpor-dioksidom bez mnogo kiseonika, za deset do trideset minuta na temperaturi oko 500° C. Ili deo one rude, koja se od jednom unosi u peć, može se tretirati tako, da se dobije fero-oksidi, pa se doda ako se želi ostaloj rudi, koja se unosi, bilo da se tako pribavi fero-gvoždem, bilo da se doda kao sredstvo za razblaživanje, koje ga sadrži. Isti rezultat se može postići zagrevajući rudu sa ugljenim materijalom, na primer ugljem. Nije svrha takve redukcije, da se dobije elementaran metal, ma da, ako se nešto metalnih čestica nagradi, one postaju aktivne u postupku onako kao soli metala u nižem stepenu valence.

Sulfidne rude se prvenstveno najpre oksiduju. Takva tretiranja su poznata u sadašnjem topioničarstvu, ali prženja se prvenstveno tako vode, da se najzad dobiju pogodne količine fero-gvožđa. Ovo se može postići ograničavajući znatno pristup vazduha u docnijim stupnjevima prženja. Pored oksida fero-gvožđa proizvod obično sadržava feri-oksidi i sulfate, a većinom i neznatne količine sulfida. Takva prženja mogu se zgodno voditi u rotatornoj peći s dobošem ili u peći s mogostrukim ognjištima pri temperaturi, koja se pravilno i postepeno povišava do oko

500° C, prvenstveno ograničavajući vazduh, koji dolazi u vruću rudu, što služi da održava temperaturu i da osigura prisustvo reaktivnog metala niže valence.

U mnogo slučajeva prethodna prženja mogu se regulisati da se dobiju sulfati nekih metalnih materijala. Takvo prethodno prženje će biti naročito efikasno kod netopljivih ruda, ako se pre njegova dovršetka ruda »kvazi«-okvasi, pa zatim ponova prži. Nagrađeni sulfati mogu se isprati, pa ostatak povratiti da se prži radi pretvaranja u hloride.

Često je naročito korisno — da ima sumpor-dioksida u dodiru s »kvazi-vlažnom« rudom, i, u mnogim slučajevima da tako isto ima halogenskog gasa, kao na pr. hlera. Takvo docnije tretiranje je naročito korisno da se dragoceni metali oslobode od oksidne navlake, koja ih okružava ali to je takode zgodno, da se oslobode, sem dragocenih metala, i drugi metalni materijali.

Što se tiče kvazi-kvašenja, želeći je za ovo prethodno tretiranje sulfidnih ruda, da se ove samelju do oko 200 rupica, naročito u slučaju specifički teških ruda, kao što su cinkove i manganove, ili vrlo netopljivih ruda, kao što su one, koje sadrže titana ili sulfida nikla. Ruda se prvo prži na poznat način da bi se udao sumpor, pa se ovaj pržen materijal zatim tretira pržeći ga uzastopno pomoću gasa iz peći za prženje ili sumpordioksida. Uzastopno prženje može se izvršiti pomoću suprotne struje gasa kombinovanog prvenstveno s kvazi-kvašenjem na način opisan za prženje radi pretvaranja u hloride. Ovde je opet poželjno primeniti pritisak. Na primer, podesno sulfatovanje vrši se u atmosferi sumpor-dioksida i vazduha između 100° i 475° C za nekoliko minuta kod takvih ruda, koje sadrže oksid gvožđa primenjujući na mahove vazdušni pritisak od 0.5 do 23 kg povrhu atmosfere, pri čemu perioda pritiska obuhvata oko jednu desetinu do jednu dvadesetinu od ukupnog vremena.

Naročito efikasno sulfatno prženje ovih ruda može se dobiti menjanjem karaktera atmosfere u dodiru s rudom, koja ima da se sulfatuje, a temperatura se održava ispod temperature raspadanja sulfata. Osobito podesan postupak je da se ruda prži izlažući je naizmenice atmosferi sumpordioksida i kiseonika, pa zatim atmosferi, koja sadrži kiseonika, ali poglavito bez oksida sumpora, ponavljajući takvu promenu toliko puta koliko je potrebno.

Efikasno prethodno tretiranje za pretvaranje u hloride, što je od važnosti kad se tiče sulfidnih ruda, sastoji se u tome,

što se ruda prži, bilo potpuno ili ne, da bi se eliminovao sumpor, zatim što se ruda »kvazi«-okvasi vodom i sumpor-dioksidom, pa se posle toga tako tretirana ruda podvrgne sulfatnom prženju, kao što je gore opisano. Pri ovom tretiranju umećanje pritiska, kao što je gore opisano pomaže mnogo pri uvođenju sumpordioksida u rudu, pruža mogućnost za upotrebu nižih temperatura i olakšava kontrolu sadržaja fero-gvožđa, što čini rudu naročito podesnom za pretvaranje u hloride kao što je ovde opisano.

Isto onako kao pri pretvaranju u hloride, pretežna praksa pri sulfatovanju je, da je od početka prženja prisutan reaktivni metal oblika »O« —; ovde opet može biti obično prisutno fero-gvožđe, ili se ono može dodati. Pretežni postupak u ovom prethodnom stupnju je sličan onome, koji je gore opisan za prženje prilikom pretvaranja u hloride.

Temperatura rude se postepeno povišava do oko 450° ili 500° C i toplota se primenjuje isto onako kao što je opisano za pretvaranje u hloride. Regulisanje kiseonika, koji je u dodiru s rudom, i pritiska ako se tome pribegava, biva prema postupcima ranije naznačenim prvenstveno ograničavajući kiseonik da se dobije dovoljno fero-gvožđa ili kojeg drugog reaktivnog metalnog jedinjenja niže valence, za naredno pretvaranje u hlorid. U slučaju nekih ruda, koje treba podvrći intermediarnom ispiranju bolje je oksidovati gvožđe potpuno na kraju sulfatnog stupnja; fero-gvožđe potrebno za naredno pretvaranje u hloride dobije se na neki zgodan način kao što je ranije opisano.

Često je korisno pribeci sulfatnom prženju onde gde su sulfidne rude prepržene ili nedovoljno pržene, kao i dopustiti ispiranje izvesnih materijala pre pretvaranja u hloride, kao što su na primer sulfat bakra, sulfat zinka.

Za ilustraciju prakse ovog pronalaska pod različitim okolnostima neka posluži ukazivanje na primere, uzete iz sadašnje prakse.

Primer 1. Sulfidna ruda, koja sadrži oko 20% bakra 12% antimona i 1503 gr srebra na tonu, zajedno s gvožđem i ostalim običnim primesama, samlevena je do veličine 200-rupica pržena 3½ časa ispod 475° C, kvazi-ovlašena vodom da se hidratuju soli, koje su se nagradile pri prženju, pa je zatim prženje dovršeno uz sličnu kontrolu temperature. Pržena ruda je zatim ponova samlevena do približno 200-rupica, posle čega je stavljena u hladan 4% rastvor H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i mešana s vazduhom za 6 časova, posle čega se dobro is-

pere vodom da se udajni najveći deo bakra. Tada je ostatak sadržavao 1—1/2 procenta bakra, sve srebro i antimon i oko 2 procenta sulfidnog sumpora, zajedno s fero-oksikom.

Ruda se posle toga suši dotle, dok sadržaj vode ne bude tačno dovoljan, da je učini »kvazi-mokrom«, pa se onda pomeša s 3 težinska procenta natrium-hlorida i dejstvuje se na nju hlorom, posle čega se postupno zagreva u muflji za 4 časa na 100° do 450° C, za koje se vreme oslobađa znatna količina pare i hlorovodonične kiseline pored nešto hlora. Ruda se obično prevrne, pa se vazduh neprekidno upušta u regulisanoj količini. Na kraju tog vremena smanjeno oslobađanje dima pokazuje da je raspadanje fero-hlorida i natrium-hlorida praktično bilo potpuno.

Kada je hladna ruda isprana vrućom vodom, dobivena je tako totalna ekstrakcija sa više od 99% bakra a praktično sve srebro je bilo rastvoreno u amonijaku. Deo antimona bio je rastvoren u razblaženom rastvoru natrium-hidroksida.

Primer 2. Jedna izuzetno bakro-niklo-kobaltna ruda koja sadrži gvožđa, sumpora, silicium-dioksida itd. koja se je ma da poželjna zbog njezinih metalnih odnosa i njena nalazanja u izvanredno velikim naslagama, odbacivala do sada, jer se nije mogla ekstrahovati po ranije poznatim metodama drukčije sem topljenjem, samlevena je do 200-rupica, pržena 3½ časa ispod 475° C, ponova samlevena do 200 rupica, pa »kvazi«-pokvašena dvoprocentnim rastvorom natrium-hlorida. »Kvazi«-pokvašenom materijalu dodato je jedan težinski procenat natrium-hlorida, pa zatim izložena uticaju hlora. Sumpor-dioksid nije bio potreban, jer su sulfati bili nagrađeni pri prženju. Materijal, koji se nalazio u muflji, zagrevan je postupno 2 časa do otprilike 300° C, pa je zatim za 2 časa postupno povećavano zagrevanje do oko 475° C i prevrtana je često uz ograničeno upuštanje vazduha. Posle hlađenja materijal je ispran vodom, te je praktično sav metalni materijal bio dobiiven na ovaj način, kao što pokazuje sledeća tablica:

Metat	Prvobitna ruda %	U ispranom ostatku %
Nikal	4.5	0.16
Kobalt	0.33	0.13
Bakar	0.26	0.0

Primer 3. Jedna ruda koja sadrži od 40 do 45% gvožđa, oko 30% sumpora, 3,02% bakra, 1,5% kobalta i 0,5% arsena, zajedno s nešto fosfora, samlevena je do 200-rupica i pržena 3½ časa ispod ot-

prilike 475° C. Pržena ruda samlevena je do približno 200-rupica i isprana hladna, prvo s 4% sumpornom kiselinom pa zatim vodom dotle, dok sulfati nisu tako potpuno udaljeni. Posle toga ruda je sušena dotle, dok nije sadržavala oko 15% vode, što ju je činilo upravo »kvazi«-vlažnom, posle čega je, uz fero-hlorid, koji je prisutan u njoj, na nju dejstvovano hlorom. Ruda je mešana za vreme prolaska hlora i zahvaljujući oslobađanju velike količine toplote, bilo je potrebno ograničiti dodatak hlora.

Ruda je posle zagrevanja tretirana u muflji u neprekidno regulisanoj struji vazduha za četiri časa, pri čemu je temperatura postupno pevišavana od 100° C do 450° C. Na kraju ovoga vremena označeno smanjivanje hlora — oslobađanje hlorovodonične kiseline označava da je fero-hlorid praktično potpuno razoren. Posle hlađenja, ruda je isprana vodom, i analiza je pokazala, da je 98,1% bakra i 96% kobalta bilo rastvoreno, a sumpor, fosfor i arsen su bili praktično eliminovani. Ostatak posle ispiranja bio je podesan za preradu na gvožđe.

Ispiranje sumpornom kiselinom pre pretvaranja u hloride, izvršeno je samo radi dokaza da je hlor sam bio efikasan da čisti gvozdenu rudu i da je prisustvo sulfata bilo nepotrebno pod ovim okolnostima.

Primer 4. Druga ruda, koja je sadržavala 25 do 30% sumpora, oko 40% gvožđa, 3,64% nikla, 0,26% bakra i 0,33% kobalta, sa neznatnim količinama arsena i fosfora, tretirana je na isti način. Analiza krajnje rude nije praktično pokazala ni sumpora ni fosfora, a sadržaj metalnih primesa bio je sledeći:

Kobalt	0.08 procenta
Bakar	0.02 „
Nikal	0.11 „

Isprana tečnost pokazivala je samo trag gvožđa. Zaostala ruda bila je u dobrom stanju za koncentrovanje bez silicium-oksida.

Ovi primeri pokazuju da se nečiste gvozdene rude mogu lako poboljšati postupkom, koji daje ovaj pronalazak, tako da su one podesne za dobijanje čistog gvožđa. Metaloidi se u glavnom potpuno eliminuju a metalne primese mogu se ukloniti do takvog iznosa, da se tome nema šta prigovoriti.

Kao primer za koristi, koje se imaju pri upotrebi pritiska za vreme prženja, radi pretvaranja u hloride, prema ovom pronalasku, može se navesti jedna proporcija netopljive rude, koja sadrži 3,63%

nikla, 0.33% kobalta, 0.26% bakra i 25% sumpora, koja je proporcija podvrgnuta prethodnom prženju, koje je bilo suviše brzo i suviše vruće. Posle ovog nedovoljnog prethodnog prženja, ruda je samlevena do 200-rupica i podeljena na dva dela. Prvi deo je »kvazi«-pokvašen rastvorom natrium-hlorida pa zatim tretiran hlorom za deset časova u rotatornoj muflji prema ranije opisanom postupku suprotne struje i zagrevan od 100° C u početku do 450°C na kraju. Troprocentni natrium-hlorid je bio upotrebljen. Naredno ispiranje daje ekstrakciju od 62% nikla a slično i za kobalt i nikal.

Drugi deo bio je tretiran na isti način, sem što je dva puta za vreme prženja radi pretvaranja u hloride podvrgnut za oko dvadeset minuta pritisku do 18 ili 20 kgr. Naredna ekstrakcija nikla pomoću vode bila je 97%, a slično za kobalt i bakar. Prva perioda zagrevanja bila je na temperaturi od 200° a druga na 350° C.

Dalja ilustracija može se imati ukazujući na pretvaranje u hloride otpadaka, dobivenih pri ispiranju pržene cinkove rude sa 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ovi otpaci su tretirani sumpor-dioksidom i hlorom zajedno sa »kvazi-vlažnom« rudom. Tada je dodat natrium-hlorid i pretvaranje u hloride je izvedeno u rotatornoj peći za osam časova regulišući temperaturu i atmosferu suprotne struje, karakteristika ovoga pronalaska. Jedan deo je tako tretiran bez pritiska a drugi je bio podvrgnut svaka dva časa za vreme prženja vazdušno n pritisku od oko 18 kgr za dvadeset minuta. Ove proporcije su isprane prvo vodom, zatim razblaženim rastvorom natrium-hidroksida da se eliminiše olovo a najzad amonijum-hidroksidom da se udalji hlorid srebra. Analize su bile:

	Ruda bez pritiska	Pržen materijal sa pritiskom
Bakar	0.35%	57% ekstrakcija
Olovo	9.86%	97%
Cink	3.25%	99%
Srebro	2257 gr	70%

Očevidno je u praksi da velika zasluga u vodenju prženja za pretvaranje u hloride prema principima ovoga pronalaska jeste, što relativno proste operacije ispiranja postaju moguće za dobivanje vrlo efikasnih ekstrakcija čak iz materijala niskog stepena ili iz netopljivog materijala.

Oni, koji su vešti ovom poslu uvideće, da se mogu upotrebiti drugi halogenidi a ne samo natrium-hlorid; na primer, oni, koji su se ranije upotrebljavali u postup-

cima radi pretvaranja u hloride. Ovi halogenidi su obuhvaćeni u značenju izraza natrium-hlorid u opisu i patentnim zahtevima ove specifikacije. Tako isto, ma da je hlor halogen, koji je obično ekonomičan i koji se pretpostavlja drugim halogenima, biće jasno onima, koji se razumeju u ovom poslu, da se može raditi i s drugim halogenima.

Saglasno uredbama patentnih statuta, ja sam objasnio princip i način rada svog pronalaska i opisao sam ono što ja sada smatram da predstavlja njegov najbolji oblik. Ipak, želim da se razume, da se, u opsegu dodatih patentnih zahteva, ovaj pronalazak može praktikovati na drugi način sem na onaj, koji je поближе opisan.

#### Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobijanje metala iz ruda i drugih materijala, koji sadrže metale, naznačen time, što se vrlo sitna smesa rude i reaktivnog metala u nižem stupnju valence (-o-oksidi) učini »kvazi-vlažnom«, i što se ta smesa tretira nekim kiselinom gasom, koji reaguje s njom i gradi rastvorna jedinjenja metalnih materijala, pri čemu se smesa meša i održava »kvazi-vlažnom« za vreme tretiranja.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se kao reaktivni metal upotrebljava fero-oksidi, a smesa se tretira gasovitim hlorom, da bi se metalni materijali pretvorili u hloride, pri čemu se fero-oksidi održava u njoj.

3. Postupak prema zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se atmosfera hlora i kiseonika kreće u suprotnom pravcu, koja sadrži fero-hlorida, a kontroliše se količina u rudu uvedenog kiseonika, da bi se dobili hloridi metalnih vrednosti i da bi se hlorid gvožđa zadržao u količinama, koje se kreću od tragova do 1 procenta.

4. Postupak prema ma kojem zahtevu od 1—3, naznačen time, što se ruda usitni toliko da prode kroz rupice sita široke 0.105 mm, pa se porcija rečene rude pomešane s fero-hloridom podvrgne mešanju i u tu porciju se uvodi struja gasa s malim iznosom u vlazi i kiseli reaktivni gas ili gasovi, zatim se temperatura ove porcije rude povišava postupno da bi se oterala vlaga i reaktivni gasovi iz te porcije i tako oslobođene pare ponova se uvode u sveže porcije rude te se tako obrazuje kružno kretanje.

5. Postupak prema ma kojem zahtevu od 1 do 3, naznačen time, što se vrlo sitna »kvazi-vlažna« smesa rude, fero-oksida i fero-soli, koja ima neki kiseli sastojak, koji može da reaguje s metalnim materijalima, da bi dao rastvorna jedinjenja



— podvrgne postupnom povišavanju temperature do oko 500° C u cilju postupnog raspadanja fero-soli, pri čemu se ruda meša i tretira atmosferom, koja sadrži kiseli sastojak u količini većoj od količine, koja se dobija raspadanjem pomenute fero-soli, a tretira se i kiseonikom u iznosu potrebnom da zadrži jednu količinu fero-oksida za vreme celog zagrevanja.

6. Postupak prema ma kojem zahtevu od 1—3, naznačen time, što se smesa rude i reaktivnog metala postupno zagreva u peći između 250 i 500° C, a u kontaktu je s kiselim reaktivnim gasom, pri čemu se uslovj za kondenzovanje pare održavaju u rudi bliskoj otvoru i pre njena zagrevanje a para i kiseli reaktivni gasovi oslobođeni iz zagrejjane rude upravljani su da protiču u dodiru s rudom iz oblasti više u oblast niže temperature, da bi »kvazi« kvasili rudu što dolazi i da bi apsorbavali reaktivne gasove.

7. Postupak prema zahtevu 2, naznačen time, što se ruda delimično pretvori u hlorid pa se zatim, pomešana sa soli za pretvaranje u hlorid, zagreva do oko 500°, mešajući smesu za vreme zagrevanja i održavajući u njoj fero-oxid, pa posle toga tretirajući smesu hlorom i sumpor-dioksidom da bi se dobio proizvod rude pretvoren u hlorid, koji je proizvod tada gotov za ekstrakciju metalnog materijala.

8. Postupak prema zahtevima 2 i 6, naznačen time, što se smesa vrlo sitne rude

i fero-hlorida progresivno provodi kroz peć u atmosferi, koja sadrži hlor i kiseonika za vreme postupnog povišavanja temperature do oko 400° C da bi se prouzrokovalo delimično pretvaranje rude u hlorid, pri čemu se održava fero-gvožđe u rudi za vreme ove periode, pa se zatim oslobođeni hlor i potrošeni za pretvaranje u hlorid dopuni razlaganjem nekog drugog halogenida u rudi zajedno s ograničenim količinama sulfatne sastavnice za vreme povišavanja temperature do oko 500° C, pri čemu se održavaju uslovi za kondenzovanje vlage u rudi bliskoj otvoru za rudu i pomenuti oslobođeni hlor upućuje se da struji u dodiru s rudom iz oblasti maksimalne temperature ka vlažnoj rudi.

9. Postupak prema zahtevu 8, naznačen time, što se temperatura rude, koja se prazni, snižava ograničavajući kiseonik, da bi se kontrolisalo zadržavanje metalnih materija kao hlorida.

10. Postupak prema zahtevu 8 ili 9, naznačen time, što se gasovita atmosfera u peći izloži pritisku od 0.454 do 22,68 kg iznad atmosferskog.

11. Postupak prema zahtevu 9, naznačen time, što se struja gasa, koja sadrži neznatnu količinu kiseonika uvodi da bi rashladila rudu što se prazni i da bi se kontrolisalo zadržavanje metalnih materijala, kao hlorida, pa da se zatim propušta preko cele rude, kojom je peć napunjena.

