

# KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

KLASA 1



INDUSTRIJSKE SVOJINE

IZDAN 15. NOVEMBRA 1923.

## PATENTNI SPIS BR. 1531.

**Edgar Arthur Ashcroft, London.**

Postupak za obradu rude, koje sadrže metale, radi dobivanja njezinih skupocениh sastojaka.

Prijava od 15. decembra 1921.

Važi od 1. marta 1923.

Pravo prvenstva od 30. septembra 1919. (Engleska).

Predmetom je pronalaska postupak za izradbu rudača ili drugih materijala, koji sadržavaju metale, da se dobiju iz njih skupocjene ili inače željene sastavine, a sastoji se u tom, da se metalne sastavine rudače odn. drugog materijala pretvaraju u hloride. To biva najbolje tako, da se pušta, dok su suspendirane u taljevini ili u jednoj emulziji, na njih u konverteru ili sl. posudi djelovati hlor ili plinove, koji daju hlor (pri čem se sumpor ili spojevi sumpora mogu opet dobiti) pa metale, koji se hoće dobiti (kao n. pr. srebro, olovo cink) uporabom slitina od olova ili cinka s magnezijem, kalcijem, natrijem ili kalijem frakcionirano odvaja a zgura izlučuje iz spojeva s hlorom filtracijom ili drugim načinom (što se može zbiti ili prije ili poslije frakcioniranog odvojenja metala) i onda dobivene spojeve hlora pomoću katoda elektrolizira iz teških metala, da se opet načine slitine za ponovnu uporabu. Pronalazak se daje upotrijebiti za izradbu najrazličitijih rudača s metalnom sadržinom ili drugih materijala, napose je ali zgodan za ekstrakciju metala, koji ne sadržavaju željeza i za dobivanje sumpora iz svih vrsti sulfidskih rudača ili koncentracionih produkata, a osobito iz one vrsti rudača ili koncentracionih proizvoda, koji su po-

znati kao teško rastaljive ili kompleksne rudače, koncentracije, otpadci, mulj i sl.

Ako u obradjenim rudačama ili materijalima imade željeza ili mangana, moraju se spojevi mangana i hlora ili željeza i hlora ili oboji pretvoriti u okside, što se daje provesti odvojenjem sa ilovačom, vapnom, sodom ili potašom u nazočnosti hlora ili analognog reagensa.

Kao primjer za postupak prikladnih materijalija navesti ću dva tipična mineralna produkta pod imenom „cinčani koncentracije“ odn. „olovni koncentracije“ poznate klase koji broje medju najvažnije ishodne materijale za dobivanje cinka odn. olova, što se sada izradjuje. Ovi se koncentracije dobivaju koncentracijom pomiješane sulfidske rudače iz prirodnih nalazišta, na pr. poznatih nalazišta Broken Hill. Oni mogu uz nešto zlata i srebra da sadržavaju d prilike:

Cinčani koncentracije:

olovo	7%
cinak	48%
željezo	9%
mangan	1.1%
ilovača	0.2%
kalcij	0.36%
sumpor	30%
netopive tvari	4.34%
	<hr/>
	100%

#### Olovni koncentrat:

cinak	10.0%
olovo	68.0%
sumpor	15.0%
zgura i sl.	7.0%
	<hr/>
	100.0%

Tipično nalazište s velikim količinama prirodnih rudača, koje se nalazi u Burmi, a poznato je pod imenom Burma-Corporation-rudača, također je vrlo prikladno za izradbu prema pronalasku.

#### On sadržaje od prilike:

srebra	1%
olova	40%
cinka	20%
željeza	3%
sumpora	18%
silicijske zgure	18%
	<hr/>
	100%

Mnogo se sličnih rudača nalazi po cijelom svijetu i nekoja nalazišta takove rudače sadržavaju različite količine antimona, arsena, bakra, nikla, kobalta i druge često vrijedne, a često nevrjedne sastavine.

Poznato je, da je izradba ovakove rudače kroz mnogo godina zadavala metalurzima mnogo poteškoća, a i sada se uzasveto što se upotrebljuju poboljšani postupci, postizava samo nesavršeno iskorišćavanje, a uz to su metalurgični postupci tegotni i skupocjeni.

Nazočnim se pronalazkom uklanjaju sve te poteškoćepotpuno, te se izradba svake vrsti takove rudače i drugih materijala ukazuje i praktičnom i ekonomičnom.

Pronalazak je naročito prikladan za izradbu svih ovih rudača ili koncentrata probitačnim i ekonomskim načinom. On ali nije ograničen na ove specijalne materijale, jer se dadu izradjivati osim ovih i druge rudače i produkti s koncentracijom ili bez nje, s drugim predhodnim postupkom ili bez njega, a i velika klasa rudače, koja je poznata kao oksidna rudača olova ili cinka. Kratkoće radi nazivljem sve te materijale jednostavno rudačom.

Kao mobilna taljevina u konverteru može se uzimati suhi magnezijski hlorid ili suhi kalcijski hlorid ili staljeni natrijski hlorid ili kalijski hlorid ili mješavine ovih tyari, te se metali (srebro, olovo, cink) dadu prije ili poslije izlučenja zgure (i željeza ili mangana kao oksida ako je tih metala nazočno) odvojiti frakcionirano iz mješavine hlorida u konverteru, tako da se dodavaju primjerene količine metalnih slitina, koje se sastoje iz olova ili cinka, legiranog s magnezijem, kalcijem, natrijem ili kalijem, koji služe

odvojenju svih teških metala: n. pr. najprije srebro s malenom količinom olova (tim se dobiva bogato olovo za obrtne svrhe), onda preostalo olovo i konačno cink. Ako imade zlata, odvaja se ono skupa sa srebrom, pa se daje poznatim metodama lako razlučiti. Istodobno stvaraju se od odvojenih metala odn. od metala uporabljenih slitina hloridi. Iza frakcioniranog odvojenja teških metala bez sadržine željeza, sadržaje taljevina odn. sastoji se ona iz hlorida od magnezija, kalcija, natrija ili kalija i neznatnih količina drugih iz rudače izvadjenih supstancija, koje mogu biti kao unutarnja onečišćenja. U malenim količinama može biti sadržano i fluorida od magnezija, kalcija, natrija ili kalija. Za legiranje s lakim aktivnim odvojnim metalima, magnezijem, kalcijem, natrijem ili kalijem mogu se najbolje uzeti kao teški nereagirajući metali olovo ili cinak i to olovo onda, ako se kod odvajanja ima dobiti zlato, srebro ili olovo, a cinak onda, kada se kod odvajanja ima dobiti cinak. Tim se načinom mogu dobiti čisti metali jedne i druge vrsti ili u slučaju plemenitih metala bogati t. zv. „Werkblei“, koji se daje ekonomički rafinirati.

Frakcionirano odvajanje metala pomoću magnezija, kalcija, natrija ili kalija, legiranog s olovom ili cinkom, daje se shodno izvadjati u drugoj posudi, providjenoj napravom za miješanje ili u rotirajućem bubnju. Ovakove posude ili bubnjevi mogu imati udubine i izlive i mogu biti ovako izradjeni, da se metal, kada ga se zadobije, daje kroz zato predvidjene otvore izvući, ili se daje i cijeli slijed postupaka provesti u jednom jedinom konverteru, koji onda radi u odsećcima.

Jasno je, da se teški metali mjesto da se frakcionirano odvajaju, mogu i skupa odvajati i onda iz nastale slitine izlučiti.

Istim se načinom mogu kod nazočnosti bakra, nikla, antimona, arsena, kobalta, telura ili drugih metala ili metaloida u kompleksnim rudačama ovi metali ili metaloidi od ostalih dobivenih metala razlučiti ili postupati po kojemgod poznatom postupku za rastavljanje.

Prije ili iza odvođenja teških od željeza prostih metala, mogu se odstraniti zgura i odvojeni oksidi (tako da preostane čisti suh magnezijski, kalcijski, natrijski ili kalijski hlorid) pomoću kojih god prikladnih sredstava n. pr. pomoću filtracije rastaljenih hlorida kroz filter od naslage dvrenog ugljena ili pijeska. Pri tom se radi vanredno niskog viskoziteta

ovih hlorida zbiva vrlo brzo potpuna filtracija. Onda je magnezijski, kalcijski, natrijski, kalijski hlorid spreman za postupanje u elektrolitskom aparatu.

Svojstvo vanredno brze i lahke filtracije u rastaljenom stanju opaža se napose kod suhog magnezijskog hlorida ili kalcija ili mješavine ovih med sobom ili sa zemljanim kalijским hloridima pa je ovo svojstvo vrlo vrijedan dometak k cirkulacionom procesu, koji će se sada opisati. Mješavine svih spomenutih hlorida pridržavaju svoje tekuće svojstvo i kod razmjerno niskih temperatura.

Ako se provede odvojenje zgure, te željeza i mangana kao netaljivih oksida i njihovo izlučenje prije odvojenja teških od željeza prostih metala, to u taljevini nazočni hloridi spomenuti metala, predpostavši filtraciju, nikako ne sprječavaju, da nazočna množina hlorida izvorne taljevine bude dostatna.

Kadkada može se taljevina rastopiti u vodi i tako razlučiti tvrdi dio, pa ge onda samo dio hlopida opet osušiti i koncentrirati dade, tako da pronalazak nije ograničen na izlučenje hlorida iz zgure (eventualno iz zgure i iz oksida) u rastaljenom stanju, kako je gore spomenuto.

Za elektrolitsku proizvodnju legura uzimaju se kao elektroliti staleni, kao gore opisano, iz konvertera ili sprave za odvojenje dobiveni hlorid, a kao katoda za staloženje ili metalični cinak ili metalično olovo pri čem se legura magnezija, kalcija, natrija ili kalija sa cinkom ili olovom načine obično sa 10 do 30% lagljih metala. Ako treba postupati s rudačom, koja sadržaje i olova (ili srebra) i cinka onda se uzima naprava s primjerenim brojem elektrolitskih stanica, koje imaju katode od olova i primjereni broj katoda od cinka, koje se katode uzimaju u staljenom stanju.

Prije opisani postupak dade se izvadjati u savezu sa dobivanjem metaličnog magnezija, kalcija, natrija ili kalija, koji se mogu upotriebiti kao takovi ili legirani s olovom ili cinkom. U opisu k britanskoj prijavi patenta br. 17247/19 opisan je postupak za shodno dobivanje meličnog magnezija, a sličan se postupak može odabrati i za dobivanje kalcija. Natrij, kalij ili njihove slitine mogu se dobivati kojimgod poznatim ili shodnim načinom. Sav hlor, koji nastaje kod elektrolize, može se uvdjati u konvertere, a iz njih dobiveni sumpor ili spojevi sumpora mogu se sabirati i po volji iskorišćivati. Sav u rudači zadržani sumpor može se u cijelosti dobiti u raznim uporabljivim i korisnim ob-

licima tako, da se postupak u konverteru nešto promijeni. N. pr. ako se kod punjenja konvertera uzima suviše rudače, pa ako se radi kod prilično visoke temperature i uz podpuno isključenje zraka, može se dobiti čisti sumpor. Pripusti li se ali, kod inače jednakih uvjeta, zraka, dobiva se sumporna kiselina  $SO_2$ , dočim se kod postupanja sa nižom temperaturom i sa suviškom hloru kraj malene količine rudače mogu dobiti sumporo-hlorni spojevi, koji predstavljaju koristan i vrijedan nuzproizvod. Precizna forma dobivenih sumpornih produkata nije po sebi dijelom ovog pronalazka. Jasno je, da se legure i hloridi magnezija, natrija, kalcija ili kalija mogu upotrebljavati ili zasebice ili u spojevima po volji. Opisani slijed operacija prema pronalazku tvori cirkulacioni proces velike jednostavnosti, ekonomije i učinka, po kojem se metali u sulfidskim ili oksidskim rudačama opisane vrsti mogu podpuno dobivati uz nuzproizvode, koji bitno pridonášaju probitačnosti postupka. Hlor se upotrebljava u cirkulaciji Magnezij, kalcij, natrij, ili kalij, koji se uvdja u cirkulaciju (skupa sa oksidom, koji služi odvajanju eventualne sadržine željeza ili mangana) jest zapravo pridometak k glavnoj cirkulaciji, te se može kao nuzproizvod ili kao metal ili legiran s drugim metalima, n. pr. olovom ili cinkom prodavati, što takodjer znatno povisuje rentabilnost.

Rad, istrošen je, investicija kapitala i drugi tereti, koji predstavljaju kod metalurgičnog postupka troškove tog postupka, vrlo su niski kod postupka prema pronalazku, a i potrebna električna energija neznatna je, naime oko 5.5 kilovatsati za kg. cinka ili ekvivalentne proizvode (1.8 kw. sati za 1 kg. olova ili oko 16.6 kw. sati za kg. magneziskog metala ili 15 kw. sati za kg. magnezija u slitinama.

Neznatni se gubici hloru dadu nadomještavati iz bilo kakovog vrela, n. pr. iz jedne susedne alkalijske naprave, ako su u pogonu velike naprave.

Pojedine hemičke reakcije, koje se zbivaju kod opisanog cirkulacionog postupka, po sebi su poznati, te se ne zahtijevaju kao pronalazak, a isto se tako ne zahtijevaju kao pronalazak postupak za razlučbu sulfidske ili oksidske rudače u konverteru pomoću hloru ili plinova, koji davaju hloru.

Nova je ali uporaba metala magnezija, kalcija ili alkaličnih metala i njihovih staljenih soli načinom, predloženim u ovom opisu.

Akoprem nazočni pronalazak obuhvaća više poznatih postupaka, to je on ipak posve nov postupak, koji se daje vrlo korisno provadjeti kao cirkulacioni proces. Stoga se pronalazak ne ograničuje na opisane ili napomenute metode niti specijalno na ove materijale, ta se može po volji upotrijebiti za kojegod od navedenih svrha.

Da se biće pronalazka i njegove provedbe podpuno objasni iznaša se slijedeći primjer, gdje se radi jednostavnijeg opisa uzima, da kao aktivni metal kod odvajanja teških metala služi metalni magnezij (legiran s cinkom ili olovom). Isto tako provadja se postupak s kalcijem.

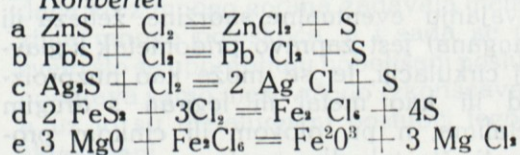
Primer 1.

Rudača, koju želimo izraditi, neka bude 100 te spomenute „Burma Corporation rudača“.

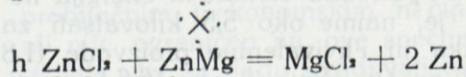
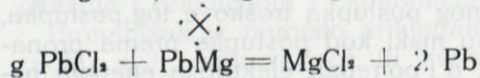
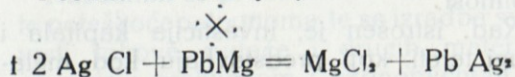
Nadalje ćemo uzeti, da imade 5 t. čistog, staljenog, suhog magnezijevog hlorida u konverterima i posudama za odvajanje i 5 t. istoga materijala u elektrolitskoj napravi.

Reakcije, koje se zbivaju, u kratko su slijedeće:

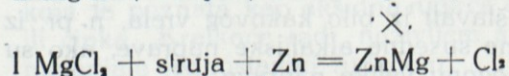
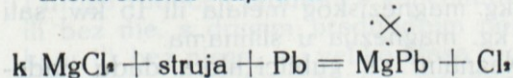
*Konverter*



*Posuda za odvajanje*

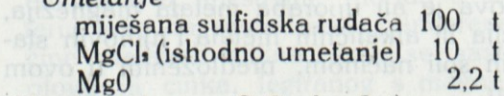


*Elektrolitska naprava*



Formule za slitine, koje su označene na  $\times$ , su empirične, jer se slitine mogu napraviti u bilo kojem razmjeru njihovih sastavina. Kod izradbe od 100 t. rudače spomenute sadržine prema gornjim formulama dobivamo teoretski slijedeće mjere kod umetanja i rezultata postupka.

*Umetanje*



(ili ekvivalentno C<sub>5</sub>O oko 3 t)

Potrošak struje oko 225.000 Kw sati.

*Proizvod*

vrijedno srebro	1 t
„ olovo	40 t
„ cinak	20 t
„ sumpor	18 t
magnezijski metal	1,3 t

(ili ekvivalentni kalciski metal oko 1—5 t)

Magnezijski hlorid (ishodni umetak) 10 t bezvrijedno

zgura	18 t
željezni oksid	6 t

Priloženi šematični nacrt služi razjašnjenju naredjaja koji se sastoji iz slijeda naprava, pomoću kojih se postupak prema pronalasku izvadjaja.

A je posuda za rudaču, B posuda za n. pr. ilovaču (magnezijski oksid); C je konverter, a d naprava za odvajanje; E je naprava za filtraciju, F elektrolitska naprava. a c i b c pokazuju dovodne puteve iz posuda A i B u konverter C. Put pomiješanih hlorida iz konvertera C u napravu za odvojenje D označen je sa c d, dočim je put magnezijevog hlorida iz odvojne naprave D u napravu za filtraciju E označen sa d e, te konačno put filtriranog magneziskog hlorida od naprave za filtraciju E u napravu za elektrolizu F sa e f. c označuje izlazak sumpora ili sumpornog spoja iz konvertera C. Izlazak srebra, olova i cinka iz odvojne naprave D označen je sa d<sup>1</sup> odn. d<sup>2</sup> i d<sup>3</sup>. Izlazak otpadajuće zgure — ili zgure i željeznog i manganovog oksida ili obojih) iz naprave za filtraciju E označen je sa e, a izlaz magnezija iz elektrolitske naprave F sa f. Put olova i cinka iz odvojne naprave D u elektrolitsku napravu F označen je sa d f, a povratni putevi legura od olova i magnezija i od cinka i magnezija iz elektrolitske naprave F u odvojnu napravu D sa f d. Put hlornog plina iz elektrolitske naprave F u konverter C označen je sa f c.

Iz opisa proizlazi, da do potrebe položaje odvojne naprave D i naprave za filtraciju E mogu biti izmijenjeni, tako da se zgura (ili zgura sa željeznim ili manganovim oksidima) izlučuju prije odvojenja skupocjenih metala, mjesto iza njega.

**Patentni zahtjev:**

1) Postupak za izradbu rudače s kovinskom sadržinom ili sl. radi dobivanja njezinih skupocjenih sastavina uz stvaranje hlorida od metalnih sastavina, naznačen time, da se kovine, koje se hoće dobiti (kao srebro, olovo, cink) pomoću legura magnezija, kalcija, netrija ili kalija s olovom ili cinkom odvajuju i razlučuju.

2) Postupak prema zahtjevu (1) nazna-

čen time, da se možda u rudači sadržano željezo ili mangan ili ta oba metala pretvaraju u okside.

3) Postupak prema zahtjevu (1) naznačen time, da se na rudaču ili sl. postupa u konverteru s hlorom ili plinovima koji podavaju hloru, dok je ona suspendirana u mobilnoj taljevini, a onda da se željeni metali n. pr. srebro, olovo i cink pomoću slitina od magnezija, kalcija, natrija ili kalija s olovom ili cinkom frakcionirano odvajaju, a preostali hloridi da se s katodama teških metala elektroliziraju, da se tako opet naprave legure za ponovnu uporabu.

4) Postupak prema zahtjevu 3, naznačen time, da se možda u rudači sadržano željezo ili mangan ova oba metala pomoću magnezijskog, kalcijskog, natrijskog ili kalijevog oksida pretvaraju u oksid, da se željeni metali pomoću slitina magnezija, kalcija, natrija ili kalija s olovom ili cinkom

frakcionirano odvoje, a netaljiva zgura i odvojeni oksidi željeza ili mangana odn. obojega razlučuju od hlorida filtracijom ili drugim načinom, a preostali hloridi da se s katodama teških metala elektroliziraju i tako dobivaju nove slitine za ponovnu uporabu.

5) Postupak prema zahtjevima 1, 2, 3 i 4, naznačen time, da se rudača, koja se izradjuje, do potrebe nakon dodatka za pretvorenje željeza ili mangana u okside potrebnih reagencija, umeće u neprekinutom slijedu najprije u konverter za hloriranje, onda iza odvodnje kod toga nastalih reakcionih produkata, radi odvodjenja željenih metala uz predhodnu ili naknadnu filtraciju u odvojnu napravu i iz ove u elektrolitsku napravu, pri čemu se u pojedinim napravama nastali produkti već prema potrebi uvadjaju u druge odgovarajuće naprave, tako da postupak teče u podpunj cirkulaciji.



