

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (3)

IZDAN 1 DECEMBRA 1938.

## PATENTNI SPIS BR. 14509

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M. i Duisburger Kupferhütte, Duisburg, Nemačka.

Postupak za izradu čistog bakarnog oksihlorida.

Prijava od 27 decembra 1937.

Važi od 1 jula 1938

Poznato je dobivanje bakarnog oksihlorida iz metalnog bakra preko kuprohlorida pomoću oksidacije. Prema poznatom postupku dobiva se pak samo onda čist bakarni oksihlorid, ako se polazi od rastvora, koji osim bakra ne sadrže smetajuće sastavne delove, uglavnom nikakvo gvožđe i arsen.

Sada je pronadeno, da se može dobiti čist bakarni oksihlorid iz lužine, koje su na pr. onečišćene sa Fe, Pb, As, Ag i sl., ako se bakar taloži kao kuprohlorid zajedno sa suvišnim cementnim bakrom. Ova se mešavina kuprohlorida-cementnog bakra po odvajanju od matične lužine unosi u rastvore hloridnih soli, parcijalno oksidira do odstranjenja arsena i gvožđa, filtrisana lužina se obrađuje sa kiseonikom ili gasovima, koji sadrže kiseonik i odvojeni bakarni oksihlorid se u datom slučaju pere.

Čisti bakarni oksihlorid se u slučajevima, gde se tehnički lako dobiva, predstavlja novu osnovu za izradu svih soli bakra. Do sada je bio isključivo sulfat bakra osnovni materijal za druge soli bakra. Izrada čistog sulfata bakra iz tehničkih lužina vezana je uopšte na više stupnjeve postupka.

Postoji mogućnost, da se jednostavnim postupkom iz nečistog bakra, odn. jedinjenja bakra ili tehničkih lužina dospeva do čistog bakrenog oksihlorida. Bakar se u tehničkim lužinama najčešće nalazi kao kao sulfat i/ili hlorid bakra. Tako na pr. u lužinama hlorirajućeg prženja nalazi se delimično kao kuprohlorid i kuprihlorid i još kao sulfat bakra. Takve lužine

sadrže kao nečistoće gvožđe, arsen, olovo, srebro, cink, kobalt, mangan i druge.

U smislu pronalaska postupa se na pr. kod prerade takve lužine na taj način, što se najpre bakar pretvara u kuprohlorid, u vodenjem u lužinu cementnog bakra. Dobivena mešavina kuprohlorida-cementnog bakra odvaja se od lužine, dodaje se njoj rastvor natrijevog hlorida ili nekog drugog hlorida, rastvor se meša, a pri tome se istovremeno udvaja vazduh; čim je rastvor na taj način oslobođen od gvožđa, odvaja se od ostatka i ponovo oksidiše sa vazduhom. Na taj način dobiva se visokovredni čisti oksihlorid. Nastali kuprihlorid, koji ostaje rastvoren u zaostaloj lužini sa sadržinom hlorida vodiče se celishodno na trag u mešavinu bakrohlorida-cementnog bakra. Pri tome se isti reducira u bakrohlorid, koji istovremeno sa bakrohloridom polaznog materijala prelazi u rastvor. Kružni tok lužine može se posle višestruke upotrebe prekinuti, da bi se izbegla suviše jaka koncentracija tuđih metala, naročito cinka i kobalta. Kod održavanja spomenutih uslova rada, talože se prilikom procesa rastvaranja zajedno praktički celokupan arsen i gvožđe, pre početka taloženja oksihlorida. Kod velike sadržine arsena može biti celishodno kod ovog procesa dodati još soli gvožđa. Ukoliko je kao nečistoća prisutno olovo, onda je često celishodno obraditi mešavinu bakrohlorida-cementnog bakra sa nekom lužinom sulfata-hlorida; pri takvim uslovima zadržaćće se olovo u polaznom materijalu kao olovni sulfat. Ukoliko sadrže tehničke lužine i kompleksno rastvoreno srebro i olo-

vo, onda je celishodno polaznom materijalu dodati otpadke cinka.

U više slučajeva tehničke lužine ne sadrže joneve hlora, kao što na pr. lužine, koje se dobivaju prilikom izrade veštačke svile i iskorišćene lužine elektrolize bakra. Celishodno može se onda raditi na taj način, što se približno 1/3 lužine dodaje toliko natrijevog hlorida, da na 1 jon bakra dolaze okruglo 2 jona hlora. Bakar ostalih lužina taloži se posredno ili neposredno kao cementni bakar i dodaje se lužini bakra sa sadržinom hlora. Taloži se kuprohlorid, koji zajedno sa suvišnim cementnim bakrom služi kao polazni materijal za izradu bakarnog oksihlorida. To se vrši na taj način, što se hloridni rastvori, na pr. rastvori natrium hlorida dodaju mešavini kuprohlorida-cementnog bakra, dobivena lužina kuprohlorida odvaja se od ostatka i oksidiše sa vazduhom. U ostalom može se postupati na način, kako je opisan za preradu lužine od hlorirajućeg prženja. Po odvajanju bakarnog oksihlorida dobivena lužina kuprohlorida može se isto tako preraditi u bakarni oksihlorid putem taloženja sa bazama. Može biti od prednosti, da se pre odvajanja bakarnog oksihlorida sa bazama obara kuprihlorid. Dalje postoji mogućnost da se kuprihlorid zaostale lužine preraduje u druga jedinjenja bakra.

#### Primer 1.

Nečisti cementni bakar unosi se u bakarne lužine, koje se dobivaju prilikom hlorirajućeg prženja. Taloži se mešavina cementnog bakra-kuprohlorida, koja sadrži kao nečistoće gvožđe, olovo, cink, kobalt, mangan, arsen ili sl. Ova mešavina cementnog bakra-kuprohlorida meša se u nekom sudu sa mešalicom pri 70°C sa rastvorima natrijevog hlorida, koji sadrže u litru približno 200 g natrijevog hlorida, pri čemu se istovremeno kroz rastvor duva vazduh. Lužina se posle kratkog mirnog taloženja odvaja filtrisanjem od ostatka i u cilju dalje oksidacije sa vazduhom pumpa se 3—4 časa preko dizni u nekom sudu sa mešalicom. Pri tom stvarajući se bakarni oksihlorid odvaja se od nastale lužine kuprihlorida, pere se najpre sa vrućim rastvorima natrijevog hlorida, koji sadrže u litru približno 100 g NaCl i zatim sa vrućom vodom. Produktat je vanredno čist, ne sadrži praktički nikakvo gvožđe i ima samo tragove srebra. Drugi metali se mogu jedva utvrditi.

#### Primer 2.

1 t kuprohlorida, koji je dobiven iz lužine hlorirajućeg prženja i koji uz velike

količine cementnog bakra sadrži još gvožđe, arsen, srebro, olovo, cink u elementarnom obliku ili u obliku njihovih soli, obrađuje se pri 50°C sa približno 10 m<sup>3</sup> neke lužine natrijevog hlorida, koja sadrži natrijev sulfat (200 g NaCl u litru), pri tome se s vremena na vreme uvodi u mešavinu vazduh. Po odvajanju čvrstog materijala pumpa se lužina preko dizni pri 50—60°C u cilju oksidacije sa vazduhom. Posle 3 časa odvaja se taloženi bakarni oksihlorid od zaostale lužine a ona se vodi na trag u polazni materijal (mešavinu kuprohlorida-cementnog bakra). Bakarni oksihlorid pere se najpre sa rastvorom natrijevog hlorida, zatim sa vodom. Posle regeneracije kuprihlorida, zaostale lužine se pomoću suvišnog cementnog bakra i ponovnog rastvaranja kuprohlorida filtrira, oksidira itd. Na taj način dobiva se visokovredni bakarni oksihlorid iz jako nečistog polaznog materijala.

#### Primer 3.

U lužinu elektrolize bakra, koja sadrži u litru približno 60 g Cu, dodaju se za svaki litar 120—130 g NaCl. Zatim se unosi cementni bakar. Taložena mešavina cementnog bakra-kuprohlorida preraduje se u bakarni oksihlorid prema primeru 1.

#### Primer 4.

Od ostataka prženja komadastog pirita dobivaju se sa razređenom sumpornom kiselinom lužine bakarnog sulfata sa približno 15 g bakra i 1—2 g sumporne kiseline u litru, iz kojih se mogu na sledeći način izraditi lužine bakro-hlorida, upotrebijive za fabrikaciju bakarnog oksihlorida.

Lužina se deli u dva dela u odnosu 3 : 1. Iz prvog dela lužine izraduje se cementiranjem sa gvoždem cementni bakar. U drugi deo lužine dodaje se toliko natrijevog hlorida, da na 1 jon bakra pripadaju približno 15—20 jona hlora. Ova lužina meša se pri približno 70°C sa taloženim cementnim bakrom i istovremeno sprovodi se kroz istu vazduh. Ostatak se posle izvesnog vremena odvaja od lužine kuprohlorida, koja sadrži uz kuprohlorid natrijev sulfat i natrijev hlorid. Ova lužina je neposredno primenljiva za oksidaciju sa vazduhom. Ova se preraduje u oksihlorid na gore opisan način, oksidacijom sa vazduhom.

#### Primer 5.

Postupa se kao u primeru 4, dodaje se pak drugom delu lužine samo toliko

natrijevog hlorida, da na 1 jon bakra dolaze 2 jona hlorida, obara se iz ove lužine dodatkom cementnog bakra mešavina kuprohlorida-cementnog bakra i nastala lužina odvaja se od ostatka. Ostatak se meša sa lužinama natrijevog hlorida sa približno 200 g NaCl u litru uz istovremeno sprovođenje vazduha. Nastala lužina kuprohlorida odvaja se od ostatka i prevodi se na opisan način u oksihlorid.

#### Primer 6.

Postupa se kao u primeru 2. Dobivena lužina kuprohlorida prska se pak u cilju oksidacije u jedan prostor koji je punjen iz nekog Linde-ovog postrojenja sa zagrevanim kiseonikom. Taloženi bakarni oksihlorid oslobada se od prijanjajuće lužine i od oborenog hlorida srebra pranjem sa vrućim rastvorom natrijevog hlorida i vrućom vodom. Na taj način se dobiva od jako nečistog polaznog materijala hemisko čist bakarni oksihlorid, bez sadržine srebra.

#### Primer 7.

1,2 t nečistog kuprohlorida sa velikom sadržinom gvožđa, rastvaraju se približno na 70°C u 10 m<sup>3</sup> rastvora natrijevog hlorida sa sadržinom natrijevog sulfata (175 g NaCl i 20 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u litru). Rastvor se odvaja od nerastvorenog taloženjem i odsisavanjem preko sisajućeg filtera. U taj rastvor unosi se u cilju odstranjivanja rastvorenog gvožđa bakarni oksihlorid, koji

ima poreklo od jedne ranije izrade i nije bio dalje upotrebljavan zbog mehaničkih nečistoća i usled dodatka natrijevog karbonata udesi pH od 6—7, sve dok je celokupno rastvoreno gvožđe oboreno kao ferihidroksid. Zatim se talog filtrira u filternim presama i filtrirani rastvor se oksidira u atmosferi kiseonika pumpanjem kroz dizne. Taloženi bakarni oksihlorid filtrira se i pere se najpre sa rastvorom natrijevog hlorida pri 80°C, da bude čist od olova i srebra i zatim sa vodom. Filtrirani rastvor upotrebljava se ponovo u jednoj novoj šarži, pri čemu se rastvoreni kuprohlorid reducira sa cementnim bakrom u kuprohlorid.

#### Patentni zahtevi:

1.) Postupak za izradu čistog bakarnog oksihlorida iz lužina, koje sadrže kao nečistoću na pr. Fe, Pb, As, Ag i sl., naznačen time, što se bakar obara kao kuprohlorid zajedno sa suvišnim cementnim bakrom, ova se mešavina kuprohlorida-cementnog bakra po odvajanju od matične lužine unosi u rastvove hloridnih soli, parcijalno oksidira do odstranjenja arsena i gvožđa, filtrirana lužina obrađuje se sa kiseonikom ili gasovima, koji sadrže kiseonik i taloženi bakarni oksihlorid u datom slučaju pere.

2.) Oblik izvođenja po zahtevu 1, naznačen time, što se kod lužine, koje sadrže olovo, taložena mešavina kuprohlorida-cementnog bakra unosi u rastvove hloridnih soli, koji sadrže sulfatne joneve.

