

# KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 40 (2)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 15. Avgusta 1924

## PATENTNI SPIS BR. 2036

**Pierre Coulbeaux, rudarski inženjer i Thomas Frédéric Emile, inženjer, Pariz.**

Postupak za preradu neplemenitih naročito lako topljivih metala, a od ovih naročito kalaj.

Prijava od 16. maja 1922.

Važi od 1. avgusta 1923.

Pravo prvenstva od 25. maja 1921 (Belgija).

Postupak se odnosi na procese hemiskog tretiranja kao što je redukcija, rafiniranje, defosforisanje i desilicijaniziranje i tiče se, naročito sa ekonomske tačke gledišta, ali isključivo između ovih postupaka takvih za dobijanje neplemenitih, naročito lako topljivih metala t. j. metala, kao što su olovo, cink antimon, arsen i kalaj a naročito za dobijanje poslednjeg metala. Cilj mu je da ove postupke načini takvim, da se pri njihovoj primeni dobije kako kvantitativno tako i kvalitativno bolje iskorišćenje, u stvari suština se pronalaska sastoji, s jedne strane, u upotrebi kod postupaka, o kojima je reč, kao redukciona tela ili kao primese redukcionim telima, jedne smeše cianamid-derivata i jednog tela, koje izaziva raspadanje ovog derivata pri jednoj određenoj temperaturi (temperatura razlaganja) i s druge strane u proizvodnji u smeši, sa kojom treba postupiti, pomenute temperature razlaganja radi otpočinjanja postupka redukcije.

On se sastoji, izuzev ovu bitnu pripravu, u izvesnim drugim pripravama, koje se, prevažodno, istovremeno upotrebljavaju i o kojima će se dole opširnije govoriti, naročito: u jednom drugom uređenju, koja se sastoji u postavljanju mešalica za mešanje istopljenih metala, ali ne iz običnih mešalica, već mešalica, koje se dobijaju komprimovanjem redukcionih tela i u trećem uređenju, koje se sastoji u ustanovljenju elektroda za električne peći ne više od uglja već od nekog drugog pogodnog tela.

On naročito ona ima u vidu primenu iz-

vesnog postupka za dobijanje kalaja kao i izvesne načine (koja će biti niže nevedeni) izvođenja pomenutih uređenja on se dalje tiče još i izrade zanatskih produkata, kao smeša, mešalica, elektroda za električne peći i materija za odevanje ili nameštanje, koji se primenom ovih priprava dobijaju, kao i samih postrojenja, gde se od ovih smeša, mešalica, elektroda i materijala čini upotreba, i najzad produkata (metala i. t. d.) koji se u ovom postrojenju dobijaju.

Zarad objašnjenja postupka pronalaska sledeće primeri, koji ipak ne iscrpljuju suštinu pronalaska.

Prema pronalasku može se postupak primeniti na izvlačenje kalaja i kalajnih materija. Za tu svrhu uzima se trgovački kalcijum cijanamid  $CNNCa$ , dakle čist ili izmešan sa kalcijum-dicianamidom  $CN(NCa)_2$  i koji vrlo dobro apsorbira silicijum i fosfor; i cena pri postupku kalaja ne igra nikakvu značajnu ulogu za ove cijanamide.

Isto tako se uzima telo, koje čak cijanamid može rastvoriti, kad se on sa njim pomeša i do pogodne temperature zagreje, zatim, koje je relativno jeftino i koje bilo samo ili pomoću ovog produkta rastvaranja ima redukcionu osobinu. Zato se korisno mogu upotrebiti ili celuloze u isušenom i od vode oslobođenom obliku ili svedenoj na određenu sadržinu vlage (15—20%) ili najzad mrki ugalj.

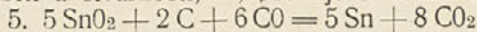
Pomenuta tela mešaju se u određenim procentima, koji zavise od sastava kalajnih materijala za postupanje.

Prema prilikama upotrebljava se tako dobivena smeša ili bez primena drugih tela i bez prethodnog naročitog spravljanja, ili se pak dodaje smeši još neko drugo telo; šta više mogu se i za vreme procesa reakcije propustiti izvesni gasovi pri čem se smeša sa ili bez spojnog srestva, koje ima potrebni stepen kohezije, presuje u izvestan oblik.

U ovom naročitom slučaju, gde je reč o tretiranju kalajnih tela, može se pri upotrebi kalcijum cijanamida i treseta sadržavajućeg oko 15% vode odnos količina cijanamida i treseta sklopiti iz sledećih formula.

1.  $\text{SnO}_2 + \text{CO} = \text{SnO} + \text{CO}_2$
2.  $4 \text{SnO} = \text{Sn} + \text{Sn}_3\text{O}_4$
3.  $\text{Sn}_3\text{O}_4 + 2\text{C} = 3 \text{Sn} + 2 \text{CO}_2$
4.  $\text{SnO}_2 + 2 \text{CO} = \text{Sn} + 2 \text{CO}_2$

koje izražavaju razne reakcije, koje se mogu dobiti u stvarnosti, ili, prostije iz formule:



koju daje sabiranje prethodnih pošto se je prva pomnožila sa 4.

Pri računanju težine mora se računati sa nekoliko praktičnih faktora, pre svega s time, da redukciona sila smeše potiče do jedne trećine od amonijaka, ciana, i tresetovog ugljovodonika, tako da se za sračunavanje ugljovodonika, koji treba sama smeša da da, ima računati dve trećine od težine cinkane rude, zatim se računa slobodni ugljenik sirovog trgovačkog kalcijum cijanamida, koji se upotrebljava pri postupku sa 21% težine ove materije u mesto da se postavi na odnos molekularne težine, pošto ova sirovina i posle prečišćavanja sadrži i ugljenik. Ugljenik, koga sadrži treset, računa se na 50% težine treseta, najzad uračunava se težina kreča (CaO) koji se pobija iz pomenutog kalcijum cijanamida i koji može služiti kao koristan stvaraoč zgure do 30% težine ovog cijanamida.

Kad se ove razne pretpostavke uzmu u obzir i radi opreznosti upotrebi 10% više od redukcionih srestava nego li što su proračunate količine, dolazi se do shvatanja, da se uz to upotrebi školjkasta peć radi postupka, da bi se toplotnoj žitkoj maši koja je podvrgnuta dejstvu ove peći, dao sledeći sastav.

Ako se kalajni materijal, koji se tretira, sastoji iz metala kalajne grupe u kristalnom obliku, dakle iz čistog ili skoro čistog minerala sa 76% cinka, koji je pre svega u čistom stanju, onda se odmerava (težinskim delovima) ovako:

kalajni materijal . . . . .	100	delova
kalcijum cijanamid . . . . .	6,7	"
treset (sa 10% vode) . . . . .	13,4	"
ugljenik . . . . .	4,5	"

Ako je reč o mineralu sa 57% kalaja, koji sadrži i arsena, sumpora i olova, onda se odmerava ovako:

mineral sa 57% kalaja . . . . .	100	delova
kalcijum cijanamid . . . . .	10	"
treset (sa vodom do 15%) . . . . .	10	"
ugljenik . . . . .	3	"

Ako je reč o zguri sa oko 15% kalaja, onda se odmarava ovako:

zgure sa 15% kalaja . . . . .	100	delova
kalcijum-cijanamida . . . . .	20	"
treset (sa 15% vode) . . . . .	10	"
kalcijum fluorid . . . . .	6	"

U prvom od ovih slučajeva dobijaju se kalajne poluge sa ne više od 1% nečistoće, poluga je odozgo prevučena slojem zgure, koja u opšte ne sadrži metal.

U drugom slučaju dobija se isto tako kalaj u poluzi sa ne više od 3% nečistoće, na kojoj se odozgo nalazi arseno-sumporno gvožđe, ali koje malo ima kalaja. Ovaj se može lako iz istog izdvojiti ili se upotrebiti što je tačnije, za pravljenje materijala za letovanje ili pokalaisanje. Ovaj zvani arsenosulfid može se u prisustvu podesnih količina olova ili cinka topiti, pri čem se tad, s jedne strane, dobija rečeni materijal za letovanje ili za pokalaisanje i uz to kao ostatak, novo potpuno bez kalaja sumporno gvožđe.

U trećem od pomenutih slučajeva dobija se sirovina koja sadrži sve metale, kojih ima u zguri. Preko ove sirovine vidi se staklasti sloj zgure, koji se može podvrgnuti podesnom, elektrohemiskom postupku, da bi otuda izvlačili metale kojih ima a naročito kalaj, koji i u ovom slučaju sadrži 4% nečistoće.

U ova tri slučaja, kao i u drugim, kod kojih se upotrebljava ova smeša, s jedne se strane zbiva razbijanje azota koji, i ako samo u maloj meri doprinosi redukciji obrazovanja ciana i cianura, ipak deluje kao ublažać pri procesu oksidacije, koji vremenom prate njegovu razvijauje; s druge strane obrazuje se kalcijum, koji utiče na okside reducirajući, a tako odstranjuje fosfor i silicijum, koji tada odlaze u zguru; pomenuti kalcijum utiče osim toga, s obzirom na njegov afinitet prema vodoniku, ublažujući na razvijanje vodonika, koje se vrši kod raznih reakcija i disosijacija; dalje se obrazuje kreč u statu nascendi, koji je mnogo aktivniji nego li onaj, koji se kod običnog postupka upotrebljuje i najzad se obrazuje krečni karbonat pod uticajem raspadanja krečnog cijanamida usled vode, koja dolazi delom od treseta a delom od hidrisanog kreča, koje sadrži pomenuti cijanamid. Ovaj krečni karbonat rastvara se na 1.000 ili 1.100<sup>o</sup> u kreč i ugljenu kiselinu, koja pri susretu sa molekularnim ugljenikom, daje cijanamid-ugljeni oksid i statu nascendi, dakle sa povećanim redukcionim dejstvom. U ostalom moguće je da se spreči reakcija amonijaka na suviše niskoj temperaturi (što se može vrlo lako postići, ako se za tu svrhu doda pogodno telo kao na pr. hidrisani

kalcijum sulfat i s druge strane da se jačaju dejstva redukcije, koja dozvoljava da se dobije mešavina, a to se izazva uticajem nekog redukcionog gasa, naročito vodenog gasa na ovu smešu, i ako se proces topljenja odigrava u blizini fabrikacije cijanamida, izlazeći gasovi ove fabrikacije ili čak i izlazeći gasovi ovih peći, ako su topionici ovih metala u sussestvu peći za pretvaranje treseta u koks. Pomenute dve vrste izlazećih gasova, koja se svaka za sebe same, skupa pomešane ili sa vodenim gasom upotrebljavaju, ili koje se mogu zameniti sa samim vodenim gasom, upotrebljavaju se u određenim računskim utvrđenim količinama.

Ako se gore pomenuti redukциони gasovi upotrebe, onda se može pri relativno niskim temperaturama, koje jedva malo prelaze tačku topljenja jednog ili više metala za proizvodnje, raditi i treba samo teoriski potrebne redukcionne količine upotrebiti; tako u stvari dolazi do potpunih reakcija i redukcija i do vrlo velikog iskorišćavanja u metalu bez štete po čistotu metala.

Postupak dozvoljava dakle, kao što se iz primera vidi, da se dođe do potpunog iskorišćenja materijala za postupanje i da se u jednom toku dobije legura ili sirovi metal, koji sadrži sve metale od koristi, koji se može potom prečistiti ili postupiti elektrohemijski. Zbog toga ovaj postupak dopušta da se prerađuju mnogobrojne metalne materije, koje su do sada odbacivane, bilo što se je prerada smatrala teškom ili čak nemogućom, pomoću postojećih metoda, bilo što su one poslednje suviše preskupo stajale.

U ostalom mora se paziti na to, da se tela reduktori, koja su u smeši, ili, koja se u toku postupka stvaraju daju povoda nekoj vrsti neprestanog mešanja tretiranih proizvoda, usled čega se prečišćava ono što se dobija.

U ostalom može se osobina smeše, prema pronalasku, primeniti u ovim slučajevima:

1. Ako se pomenutoj smeši da presovanjem oblik običnih drvenih mešalica, tako da se one mesto tih mogu upotrebiti.

2. Ako se smeša komprimira u obliku oblika običnih ugljenih elektroda za električne peći, za koje se one tada mogu upotrebiti.

3. Ako se tlo i bočni zidovi peći i druga postrojenja, sprave topioničkog procesa, prevuku ovom smešom ili oblože.

Po sebi se razume da suština ovog pronalaska ovim primerima nije iscrpljena, postupak pronalaska se može, razume se, upotrebljavati i za odvajanje fosfora i u postupcima za proizvodnje gvožđa, čelika i aluminijuma i mogu se smeši specijalna jedinjenja dodati bilo da sniže tačku topljenja celine koja se tretira, bilo da izazove naročitu reakciju prečišćavanja, bilo da izazove naročitu hemijsku akciju (efekti hloriranja, sumporisanja ili tome slično) i najzad takvi koji treba da služe radi dobijanja specijalnih legura (na pr. cink-olovnih, niklenih, kobaltskih legura).

### Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobijanje neplemenitih a naročito lako topljivih metala a naročito za dobijanje kalaja, naznačen time, što se kao reagens upotrebljava smeša, koja se sastoji iz jednog derivata prvenstveno iz derivata kalcijum cijanamida i jednog tela kao treset na primer, sveden prethodno na izvestan stepen suvoće, koja treba da izazove raspadanje pomenutih derivata na određenoj temperaturi.

2. Postupak prema zahtevu 1., naznačen time, što se smeši dodaje telo, dopunjujuće sposobno da izazove naročitu hemisku reakciju (kao prečišćavanje, sumporisanje, hloriranje).

3. Postupak prema zahtevima 1 i 2, naznačen time, što se pri tom upotrebljavanoj smeši dodaje telo na primer kalcijum sulfat, koji treba da spreči na nižoj temperaturi amonijačnu reakciju pomenute smeše.

4. Postupak po zahtevima 1 i 3, naznačen time, što se osim upotrebjene smeše upotrebljava neki redukциони gas (kao vodeni gas), ugljeni oksid, vodena para, cink, ugljo-vodonici i tome slično.

5. Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se smeša, koja se upotrebljava, pre primene, komprimira, da bi joj se dao određeni oblik, kao na pr. mešalica, elektroda za električne peći, obložnih komada ili prevlaka za obične i električne peći, gasnih peći i. t. d.

6. Izborom naročito na 1. i 2. iz prvog zahteva, kao reagens upotrebljava se smeša koja se sastoji iz jednog derivata kalcijum cijanamida i jednog tela kao treset na primer, sveden prethodno na izvestan stepen suvoće, koja treba da izazove raspadanje pomenutih derivata na određenoj temperaturi.

7. Postupak prema zahtevu 6., naznačen time, što se smeši dodaje telo, dopunjujuće sposobno da izazove naročitu hemisku reakciju (kao prečišćavanje, sumporisanje, hloriranje).

8. Postupak prema zahtevima 6 i 7, naznačen time, što se pri tom upotrebljavanoj smeši dodaje telo na primer kalcijum sulfat, koji treba da spreči na nižoj temperaturi amonijačnu reakciju pomenute smeše.

9. Postupak po zahtevima 6 i 8, naznačen time, što se osim upotrebjene smeše upotrebljava neki redukциони gas (kao vodeni gas), ugljeni oksid, vodena para, cink, ugljo-vodonici i tome slično.

10. Postupak po zahtevu 6 i 7, naznačen time, što se smeša, koja se upotrebljava, pre primene, komprimira, da bi joj se dao određeni oblik, kao na pr. mešalica, elektroda za električne peći, obložnih komada ili prevlaka za obične i električne peći, gasnih peći i. t. d.

11. Izborom naročito na 6. i 7. iz prvog zahteva, kao reagens upotrebljava se smeša koja se sastoji iz jednog derivata kalcijum cijanamida i jednog tela kao treset na primer, sveden prethodno na izvestan stepen suvoće, koja treba da izazove raspadanje pomenutih derivata na određenoj temperaturi.

12. Postupak prema zahtevu 11., naznačen time, što se smeši dodaje telo, dopunjujuće sposobno da izazove naročitu hemisku reakciju (kao prečišćavanje, sumporisanje, hloriranje).

13. Postupak prema zahtevima 11 i 12, naznačen time, što se pri tom upotrebljavanoj smeši dodaje telo na primer kalcijum sulfat, koji treba da spreči na nižoj temperaturi amonijačnu reakciju pomenute smeše.

14. Postupak po zahtevima 11 i 13, naznačen time, što se osim upotrebjene smeše upotrebljava neki redukциони gas (kao vodeni gas), ugljeni oksid, vodena para, cink, ugljo-vodonici i tome slično.

15. Postupak po zahtevu 11 i 12, naznačen time, što se smeša, koja se upotrebljava, pre primene, komprimira, da bi joj se dao određeni oblik, kao na pr. mešalica, elektroda za električne peći, obložnih komada ili prevlaka za obične i električne peći, gasnih peći i. t. d.

16. Izborom naročito na 11. i 12. iz prvog zahteva, kao reagens upotrebljava se smeša koja se sastoji iz jednog derivata kalcijum cijanamida i jednog tela kao treset na primer, sveden prethodno na izvestan stepen suvoće, koja treba da izazove raspadanje pomenutih derivata na određenoj temperaturi.

17. Postupak prema zahtevu 16., naznačen time, što se smeši dodaje telo, dopunjujuće sposobno da izazove naročitu hemisku reakciju (kao prečišćavanje, sumporisanje, hloriranje).

18. Postupak prema zahtevima 16 i 17, naznačen time, što se pri tom upotrebljavanoj smeši dodaje telo na primer kalcijum sulfat, koji treba da spreči na nižoj temperaturi amonijačnu reakciju pomenute smeše.

19. Postupak po zahtevima 16 i 18, naznačen time, što se osim upotrebjene smeše upotrebljava neki redukциони gas (kao vodeni gas), ugljeni oksid, vodena para, cink, ugljo-vodonici i tome slično.

20. Postupak po zahtevu 16 i 17, naznačen time, što se smeša, koja se upotrebljava, pre primene, komprimira, da bi joj se dao određeni oblik, kao na pr. mešalica, elektroda za električne peći, obložnih komada ili prevlaka za obične i električne peći, gasnih peći i. t. d.

21. Izborom naročito na 16. i 17. iz prvog zahteva, kao reagens upotrebljava se smeša koja se sastoji iz jednog derivata kalcijum cijanamida i jednog tela kao treset na primer, sveden prethodno na izvestan stepen suvoće, koja treba da izazove raspadanje pomenutih derivata na određenoj temperaturi.

22. Postupak prema zahtevu 21., naznačen time, što se smeši dodaje telo, dopunjujuće sposobno da izazove naročitu hemisku reakciju (kao prečišćavanje, sumporisanje, hloriranje).

23. Postupak prema zahtevima 21 i 22, naznačen time, što se pri tom upotrebljavanoj smeši dodaje telo na primer kalcijum sulfat, koji treba da spreči na nižoj temperaturi amonijačnu reakciju pomenute smeše.

