

10 maja 1928 r.

URZĄD PATENTOWY



C226 3/00

2

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 7412.

Harald Skappel
(Pekin, Chiny).

Kl. 40 a 13.

3/00

Sposób przeróbki rud, produktów hutniczych i stopów zapomocą rozłożenia zlepow krystalicznych.

Zgłoszono 25 lutego 1924 r.

Udzielono 21 kwietnia 1927 r.

Pierwszeństwo: 26 lutego 1923 r. (Norwegia).

Wynalazek niniejszy dotyczy przeróbki rud, złożonych rud wzbogaconych, produktów hutniczych, stopów, metali lub surowego tworzywa metalowego i polega na tem, że siarczki metaliczne i inne skupienia krystaliczne dzielą się nowym sposobem rozkładu na poszczególne składniki.

Sposób ten nadaje się szczególnie do siarczków, selenków, tellurków, arsenków, antymonków, soli sulfonowych i związków podobnych lub też do nich i produktów hutniczych, kamieni miedzianych, stopów tychże ze sobą lub z metalami cennymi, ale również do rozkładania stopów utworzonych z metali cennych lub do rozkładania samego metalu na elementarne jego składowe kryształy.

Przy topieniu metalu z tworzywem niemetalicznym, z którym tenże nie reaguje, w stopie powstają, jak wiadomo, dwie warstwy lub fazy, ściśle rozgraniczone, w płynnym stopie, gdyż metal stopiony ani sam się nie rozpuszcza w masie niemetalicznej, ani nie rozpuszcza tej ostatniej. Te własności metali posiadają również pewne związki metalowe, co do których możnaby się spodziewać, iż zawierają sole metali: a mianowicie wzmiankowane powyżej rudy i produkty hutnicze, siarczki, selenki, tellurki, sole sulfonowe, arsenki, antymonki, fosforki, węgliki i związki podobne zachowywać się będą w taki sam sposób, szczególnie zaś te z nich, które posiadają już w stanie naturalnym, albo nabierają po sto-

pieniu wyglądu metalicznego lub półmetalicznego. Wygląd ten, łącznie z silniejszym lub słabszym przewodnictwem elektrycznym, jest dowodem metalicznego charakteru tych związków. Dalszym dowodem jest wielka rozpuszczalność w metalach oraz rozpuszczalność w nich metali rodzimych. Własności metaliczne tych rud metalurgia wykorzystuje od bardzo już dawna w celu koncentracji cennych składników, kamieni (mutter), spizów i t. d., podczas gdy składniki pozbawione wartości zostają zużłowane, to jest przeprowadzone w fazę niemetaliczną. Przy zwykłych żużlach rozpuszczalność wzajemna obu tych faz bywa w tym wypadku tak mała, iż wolno ją pomijać, a nawet w wypadku pewnych siarczków tak nieznaczna, iż wśród hutników panuje wogóle dotychczas różnica zdań co do jej istnienia. Wynalazca jednak stwierdził, że pod tym, jak i pod innymi względami siarczki te itd. zajmują położenie, że się tak wyrazimy, pośrednie między stanami metalicznym i niemetalicznym. Rozpatrując mianowicie siarczki spotykane w naturze (jak również i sztuczne), zaliczymy je według wyglądu bądźto do metalicznych, bądź do półmetalicznych, bądź niemetalicznych. Podział ten zgadza się całkowicie z odnośniami własnościami siarczków. Ale siarczki najbardziej nawet metaliczne zdradzają w porównaniu z metalami rodzimymi słabszy charakter metaliczny, co wyraża się między innymi zwiększoną, chociaż zawsze niewielką, rozpuszczalnością w masie niemetalicznej topliwiej, jak np. w żużlach, i skoro rozpatrzy się szereg siarczków, to stwierdzimy, iż rozpuszczalność poszczególnych siarczków szybko wzrasta w miarę obniżania się ich własności metalicznych. Ponadto siarczki, nawet metaliczne, zachowują się w przeciwieństwie do niemetalicznych całkiem odmiennie od metali rodzimych, posiadając praktycznie nieograniczoną rozpuszczalność w metalach i rozpuszczając w sobie te ostatnie.

Wynalazca stwierdził, że przy rozpuszczaniu się siarczków niemetalicznych w siarczках metalicznych, własności metaliczne tychże silnie się obniżają, jak np. ich rozpuszczalność w metalach i zdolność rozpuszczania metali, a jednocześnie rozpuszczalność wzajemna względem masy roztopionej niemetalicznej, np. żużli, wzrasta i jeśli posługiwać się z jednej strony stopami metali z siarczками metalicznymi, z drugiej zaś strony roztworami tych ostatnich z innymi masami niemetalicznymi, to można wytwarzać w praktyce wszelkie stadia przejściowe od metalu do ciała niemetalicznego w stanie ogólnopłynnym.

W ten sposób uzyskuje się przeto możliwość stapiania siarczków (selenków i t. d.) i innych związków niemetalicznych na stopione masy metaliczne lub półmetaliczne, co zostało wykorzystane w wynalazku niniejszym. Ochładzając mianowicie podobne masy stopione, wykrystalizowuje się, zależnie od składu masy, rozmaite składniki, jako takie, lub jako ściśle określone związki o pewnej formie i wielkości kryształów, przyczem skład masy pozostałej zmienia się dopóty, dopóki nie osiągnie ona składu posiadającego najniższy punkt topnienia, to jest składu eutektycznego, poczem i ten ług macierzysty zastyga. Stanowi ta masa czynnik wiążący między sobą kryształy. Skoro do stopu siarczkowego dodać niewielki odsetek (np. 1%) siarczku niemetalicznego lub półmetalicznego, tenże, szczególnie gdy posiada niski punkt topliwości, wejdzie częściowo lub całkowicie w skład eutektyku (to jest ośrodka wiążącego poszczególne kryształy) i, obniżając charakter metaliczny stopu, sprawia silniejsze rozgraniczenie znajdujących się w nim kryształów. Można dalej w postaci domieszki do stopu wybrać siarczek (selenek, tellurek, arsenek, fosforek i t. d.) rozpuszczający się w wodzie, np. siarczek alkaliczny lub też związek jak np. Al_2S_3 , Cr_2S_3 ; siarczek metalu ziem alkalicznych lub tym podob-

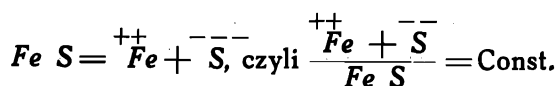
nych, reagujący z odczynnikami łatwo dostępnymi, jak np. z wodą, powietrzem, kwasem węglowym, i skoro takie np. skupienie kryształów poddać działaniu powyższych odczynników, któreby to tworzywo wiążące usunęło albo zmieniało bez znacniejszego naruszania kryształów, natenczas skupienie całe rozpada się na poszczególne kryształy, które się rozsypują i można je rozdzielić mechanicznie zapomocą metod znanych, opierając się bądź na różnicy ich wielkości (szlamowaniem, przesiewaniem, odwiwaniem), bądź na różnicy ciężaru właściwego (wmywanie), bądź na różnych własnościach magnetycznych lub elektrycznych (rozdzielanie magnetyczne, elektrostatyczne i t. d.), lub też rozdzielanie kryształów można skutecznie na drodze chemicznej. Wskutek tego rozpadu eutektyk skupienia krystalicznego zamienia się na najdrobniejszy pył; eutektyk oprócz składników rozpuszczalnych w wodzie składa się częściowo z mikroskopijnego pyłu krystalicznego, częściowo zaś z siarczku bezpostaciowego. Ostatnie to zjawisko objaśnia się tem, że odnośny siarczek początkowo tworzył stały roztwór z siarczkiem niemetalicznym, którego własności metaliczne się obniżyły. Ten drobnosproszkowany siarczek metaliczny, który stanowił jeden ze składników eutektyku daje się z łatwością oddzielić szlamowaniem lub w inny zwykły sposób od głównej masy dużych kryształów, obrabianych następnie oddzielnie.

W eutektyku znajdują się w ilościach większych lub mniejszych prawie wszystkie składniki skupienia krystalicznego, ale zazwyczaj pewne składniki, znajdujące się w surowcu pierwotnym w ilościach niewielkich, w eutektyku występują, dzięki warunkom krystalizacji i punktu topnienia, bądź w ilości powiększonej, bądź też zostają przezeń zupełnie pochłonięte. Mówiąc ściślej, w eutektyku znajdzie się w ilości całkowitej ten ze składników, którego ilość

jest taka sama lub mniejsza od ilości, jaka odpowiadałaby stopowi eutektycznemu z innymi składnikami eutektyku.

Jedną z najważniejszych cech sposobu niniejszego stanowi wobec tego otrzymywanie cennych składników, znajdujących się w ilościach nieznacznych w rudzie (lub w surowcu) zapomocą skupiania ich w szlamie (lub w eutektyku), albo też usuwanie w ten sam sposób składników szkodliwych. To jednak nie wyklucza możliwości otrzymywania jednego ze składników występującego w ilości nieznacznej w szlamie (eutektyku), lecz pod kryształami, np. w postaci jednokształtowego dodatku do kryształów określonych, lub też można składnik ten podnieść do wysokiej zawartości procentowej, gdyż, podobnie jak z roztworów wodnych można wytrącić związki trudno rozpuszczalne, można tak samo, za dodatkiem pewnych ciał, wytrącić pewne składniki częściowo lub całkowicie z roztworów roztopionych, ulegających tym samym prawom co i tamte, to jest można zmniejszyć ich rozpuszczalność w eutektyku w temperaturze wyższej od temperatury jego topnienia lub, mówiąc ściślej, można składniki te wykryształizować jako takie, lub jako związki określone, zanim eutektyk zakrzepnie. Punkt topliwości odnośnych związków odgrywa tu, rozumie się, wielką rolę, lecz samo to nie jest decydujące, gdyż również poważną rolę odgrywa zarówno silniej lub słabiej wyrażony charakter metaliczny siarczku w stosunku do charakteru eutektyku i stopień dysocjacji elektrolitycznej w okolicy punktu topnienia eutektyku jak i natura samego eutektyku. Upřednio wyjaśniono już, w jaki sposób dodatek siarczków niemetalicznych do siarczku metalicznego obniża jego charakter metaliczny, to jest sprawia, iż siarczki metaliczne przechodzą ze stanu przewodnictwa metalowego w stan przewodnictwa elektrolitycznego. Przez podobne „dotopienie” powiększa się przeto jonizacja masy lub ściślej

dysocjacja elektrolityczna. Siarczki znajdujące się w stopie podobnym są więc zdysocjowane elektrolitycznie w stopniu wyższym lub niższym, mianowicie tym wyższym, im słabszy jest charakter metaliczny siarczku (np. siarczek żelaza jest bardziej zdysocjowany, niż siarczek miedzi). Porównyując rozmaite siarczki, wynalazca stwierdził, iż w zarysach ogólnych stopień charakteru metalicznego siarczku jest odwrotnie proporcjonalny do ciepła jego powstawania (na równoważnik chemiczny), a więc siarczki o nieznacznym cieple powstawania, np. poniżej 25 ciepłostek na jeden gramatom S, posiadają charakter metali, który się potęguje w miarę obniżania się ciepła powstawania, podczas gdy siarczki o znacznym cieple powstawania, np. powyżej 35 ciepłostek na jeden gramatom S (również i mniej), mają wygląd niemetaliczny i w stanie stopionym wykazują przewodnictwo elektrolityczne (np. ZnS , MnS , Al_2S_3 , Cr_2S_3 , CaS , Na_2S , S i S_2 i t. d.). Wyjątek pod tym względem stanowią, jak to należało oczekiwać, siarczki tworzące sole sulfonowe (As_2S_3 i t. d.). Rozpatrując więc pewną ilość siarczku w eutektyku (lub stopień jego skupienia w szlamie) przy podobnym rozkładzie, należy między nimi rozróżniać dwie części, a mianowicie część pozostającą w roztworze w stanie niezdyso-cjowanym i część siarczku zdysocjowaną. Obie te części siarczku znajdują się względem siebie w równowadze chemicznej, np:



w temperaturze stałej. Jeśli naruszyć tę równowagę przez wprowadzenie innego siarczku znacznie zdysocjowanego, np. Zn , dysocjacja siarczku żelazawego zostanie cofnięta, to jest część zdysocjowana siarczku żelazawego musi się zmniejszyć i wytworzy się niezdyso-cjowany FeS i skoro roztwór już był przedtem nim nasycony, pewna ilość FeS wykryształizuje się i ilość jego w

eutektyku spadnie. Obecnie wynalazca stwierdził, iż między stopniem dysocjacji siarczku w eutektyku i ilością tegoż siarczku, występującą przed rozkładem jako ciało bezpostaciowe w szlamie, istnieje pewna zależność, podczas gdy część niemetaliczna siarczku, znajdująca się w eutektyku jako drobny pył krystaliczny, występuje w szlamie ponownie, o ile tworzywo zostanie ostudzone niezbyt szybko. Można więc zmniejszyć, obniżając stopień dysocjacji pewnego siarczku przez dodanie innego dyso-cjującego się siarczku, ilość odnośnego siarczku występującą w szlamie w stanie bezpostaciowym i wskutek tego zmieniać absolutną jego ilość, a jednocześnie i jego kształt. Im siarczek bardziej jest zdysocjowany, tem bardziej oddziaływują nań podobne dodatki. Rozdzielając np. krzem magnetyczny o niskiej zawartości miedzi (np. 1%) zapomocą dotopienia np. 1% Na_2S , celem powiększenia zawartości miedzi w szlamie, otrzymamy w tym ostatnim o wiele więcej bezpostaciowego FeS , niż CuS ; ilość tej ostatniej w szlamie wzrośnie tylko do 10%, przyczem większość siarczku znajduje się w stanie bezpostaciowym. Skoro zaś dotopimy do rudy ZnS (lub gdy tenże znajduje się już w rudzie), natenczas ilość jego w szlamie wzrośnie np. do 5% i, wskutek wskazanych powyżej warunków, ilość siarczku żelazawego w szlamie zmniejszy się w stopniu silniejszym niż ilość siarczku miedziowego i zawartość tego ostatniego w szlamie wzrośnie w danym wypadku np. do 17%, nadając mu wygląd metaliczny. Z powyższego wynika następnie, iż zdolność dysocjacji siarczku niemetalicznego na siarczek metaliczny wzrasta wraz z ciepłem jego powstawania. Stąd rozdzielając skupienia krystaliczne zapomocą Al_2S_3 lub Cr_2S_3 i innych, otrzymamy siarczku bezpostaciowego w szlamie mniej, niż przy zastosowaniu silnie zasadowych siarczków alkalicznych, których ciepło powstawania, liczone na atom S, jest znacz-

nie większe. Oprócz okoliczności wyjaśnionych powyżej na ilość i kształt składników występujących w masie po dokonaniem rozdzielaniu wpływa w stopniu znacznym punkt topliwości eutektyku, gdyż przy powolnem studzeniu wykryształizują formy w tej temperaturze trwałe. Oddziaływanie to uwydatnia się jeszcze bardziej w razie, gdy jeden i ten sam związek krystalizuje w rozmaitych układach (np. blenda cynkowa i wircyt). Zapomocą szybkiego studzenia (np. wkraplania do wody) można, jak wiadomo, utrwalić formy, jakie były trwałymi tylko w temperaturach wyższych od punktu topliwości eutektyku. Szybkość studzenia i miarkowanie jej w rozmaitych wypadkach odgrywa w procesie niniejszym rolę poważną, gdyż od tego zależy tak wielkość i forma krystaliczna kryształów występujących po ostudzeniu, jak również i ilość szlamu. Ustaliwszy np. zapomocą wykresu, iż po ochłodzeniu powolnem stopu do pewnej określonej temperatury jeden ze składników zostaje wykryształizowany całkowicie, można przy chłodzeniu stopu, poczynając od tej temperatury szybszem, osadzić składniki krystalizujące się następnie w postaci drobnych kryształów, co ułatwi po rozpadzie oddzielenie ich mechaniczne lub chemiczne od kryształów większych, wydzielonych wcześniej. W innych znowu wypadkach bywa korzystniejszym postępowanie odwrotne, a mianowicie w celu utrzymania drobnych kryształów można bądź całą masę studzić szybciej, bądź też dla uzyskania kryształów możliwie wielkich — studzić wolno, określwszy uprzednio wielkość kryształów, w zależności od zdolności i kolejności krystalizowania poszczególnych składników. Skoro skład skupienia krystalicznego (czyli gatunkowanie rudy) został określony, to wykreślenie krzywej metalograficznej topienia mieszaniny i zbadanie występujących kryształów pozwala dokładnie wymiarkować, w jaki sposób

w danym razie należy prowadzić studzenie, aby poszczególnym składnikom nadać własności, jakie ułatwią dalszą obróbkę. Współczesna wiedza metalograficzna zna liczne tego rodzaju wykresy topliwości stopów, składających się bądźto z rozmaitych siarczków, bądź z siarczków i metali. Znałe są również szczegóły dotyczące powstawania kryształów i t. d., na zasadzie czego można w przybliżeniu przewidzieć, jak będzie się zachowywało pewne określone tworzywo i w jaki sposób należy je obrabiać, szczególnie zaś można się posilkować wynikami kilku prób orjentacyjnych i krzywą topnienia danego tworzywa.

Wynalazek niniejszy wykorzystuje wyniki doświadczałne współczesnej metalurgii, jak również i doświadczenia geologii, dotyczące wykryształizowywania ze stopu składników krystalicznych, a to w celu łatwiejszego naśladowania natury. Dawne prace metalurgii dają również cenne wskazówki do powiązania między sobą rozmaitych składników rudy i zwykłych produktów hutniczych, żużli, mutt, spizów i metali surowych. Wszystkie te dane sposób niniejszy wyzyskuje jak najstaranniej, jak również i zastosowania w połączeniu ze znanymi sposobami stapiania. Ponadto sposób niniejszy daje podstawę do nowej metody doboru rud i innych surowców pod względem wykryształizowania składników w postaci, umożliwiającej następnie łatwe ich rozdzielanie mechaniczne. Podobnie jak na drodze mokrej, można oczyszczać przez przekryształizowanie sole rozpuszczalne w wodzie, sposób niniejszy daje możliwość oczyszczenia pewnych związków i składników zapomocą przekryształizowania ze stopu, eutektyk bowiem przejmując, że tak się wyrazimy, rolę ługu macierzystego. Najodpowiedniejszymi rozpuszczalnikami dla siarczków są inne siarczki i skoro przypomnimy sobie wyjaśnienia podane powyżej, a mianowicie, iż wogóle metale rozpuszczają się w stopniu

słabszym lub silniejszym w innych metalach rodzimych, jak i w rozpuszczalnikach siarczków metalicznych (selenków, arsenków i t. d.), podczas gdy siarczki metaliczne mogą rozpuszczać i rozpuszczają się same w siarczках niemetalicznych, a te ostatnie (siarczki niemetaliczne) rozpuszczają nie tylko metaliczne i inne siarczki, lecz również, zależnie od swej natury, rozpuszczają się same i służą za rozpuszczalniki dla niemetalicznych mas topliwych, odmiennych od siarczków (jak to zaznaczono powyżej), natenczas w każdym poszczególnym wypadku można z łatwością, rozpatrując surowce dostępne, wybrać rozpuszczalnik właściwy i dobrać surowce na zasadzie wskazań zestawienia technicznego i ekonomicznego. Zadanie to szczególnie jest łatwe gdy surowiec, który należy przekrystalizować, posiada w stosunku do siarczków zwykłych bardzo wysoki punkt topnienia, wskutek czego eutektyk zawierać będzie mało surowca. Błyszcz molibdenowy np. topi się w temperaturze 2500° i często się zdarza w przyrodzie, iż występuje on zanieczyszczony siarczkiem miedzi i bizmutu, co w stopniu znacznym obniża jego wartość. Dzięki swemu wysokiemu punktowi topliwości daje się on jednak z łatwością oczyścić zapomocą przekrystalizowania z roztworu siarczków. Ponieważ znajduje on głównie zastosowanie w metalurgji żelaza i ewentualne zanieczyszczenie tego ostatniego nie są szkodliwe, przeto do przekrystalizowania siarczku żelaza należy stosować rozpuszczalnik, tem bardziej, iż się pokazało, że można stosować zwykły iskrzyk magnetyczny i siarczyk krzemu ze zwykłymi ich zanieczyszczeniami (Cu , Ni). W temperaturach osiągalnych (około 1300°) FeS rozpuszcza w przybliżeniu około 15% MoS_2 , który podczas ochładzania wykryształizowuje się w postaci kryształów dość wielkich. Po rozdzieleniu skupienia krystalicznego zapomocą dodatku doń około 1% siarczku sodowego, chłodzenia i obróbki

wodą i powietrzem lub też, co będzie szybciej, zapomocą usunięcia składników eutektyku wypłókiwaniem, kryształy molibdenowe dadzą się z łatwością oddzielić przesiewaniem (pławieniem lub podobną operacją) od kryształów błyszczu magnetycznego. Kryształy błyszczu molibdenowego osadzają prawie całkowicie miedź i bizmut, jeżeli ilość ich w mule otrzymanym z obu surowców wydatnie powiększyć (do 9,25% Cu i 1,83% Bi). Muł (zgręzy) zawiera przytem tylko 1,2% Mo i to w postaci dającej się z łatwością wydzielić zapomocą pławienia lub w inny odpowiedni sposób. Roztwór siarczku sodowego zawiera 0,54% całkowitej ilości molibdenu w postaci soli siarkowej, którą można, rozumie się, z łatwością wydzielić. W razie zastosowania temperatury wyższej można rozpuścić wyższy odsetek błyszczu molibdenowego, dla zapobieżenia jednak ułatwianiu siarczku sodowego, należałoby dodawać go dopiero w chwili, gdy stop ochłodzi do temperatury właściwej. Kryształy z iskrzyku magnetycznego zawierałyby wówczas tylko 0,2% Cu i 0,05% Bi , pomimo, że skupienie krystaliczne zawierało więcej niż 1,5% Cu . Kryształy iskrzyku magnetycznego mogą, rozumie się, posłużyć ponownie za rozpuszczalnik; można je również zużyć do otrzymywania żelaza, np. sposobami innemi, już zgłoszonymi przez wynalazcę lub wreszcie po usunięciu z nich pozostałych ilości miedzi (oczyszczeniu) i ponownem przekrystalizowaniu i rozdzieleniu (jak wyżej) z kryształami molibdenowymi można wytwarzać metodami znanymi żelazo molibdenowe (ferromolibden) lub stal molibdenową, pozbawioną węgla. Przykład ten wykazuje jednocześnie, że przez stopienie i rozdzielenie iskrzyku magnetycznego i iskrzyku siarczanego można wydzielić miedź i wykryształizować kryształy czystego siarczku żelaza. Skoro chodzi o usunięcie drobnych ilości jednego ze składników przez wzbogacenie nim błota, jak w wy-

padku powyższym, np. o usunięcie miedzi i iskrzyku magnetycznego, należy zaznaczyć, że ług macierzysty jest z początku uboższy w Cu, wskutek czego kryształy iskrzyku magnetycznego początkowo są czystsze, niż pod koniec krystalizacji, gdy ług macierzysty zawierać będzie znaczne ilości miedzi. Wobec tego jednak, że część zewnętrzna kryształów zawiera więcej miedzi niż jądro kryształu, można bardzo często obrobić z korzyścią zewnętrzną ich część, po wykryształowaniu, chemicznie np. przez utlenienie, ich powierzchni i wyługowanie powstałego siarczanu miedzi. Ponieważ ług macierzysty przywiera do małych kryształków i błota, podobna przetó obróbka może okazać się nader korzystną, a to tem bardziej, iż siarczek w stanie bardzo rozdrobionym utlenia się z łatwością na siarczan. Jak wynika z powyższego, przy dobieraniu rud chodzi głównie o to, aby siarczki, selenki, tellurki, arsenki, antymonki i t. d., lub odnośne rudy i produkty hutnicze mieszać z innymi siarczkami, selenkami i t. p. z jednej strony i z metalem lub metalami rodzimymi z drugiej strony. Utleniające się rudy można poddać w sposób znany procesowi, skoro je przeprowadzić w siarczki lub metal. W wielu wypadkach korzystnie jest usunąć już przed rozdzieleniem niektóre składniki (częściowo lub całkowicie), a to przez dobieranie rud i obróbkę. W kwestji tej należy rozróżniać usunięcie (względnie uzyskanie) zapomocą dobierania i właściwej obróbki składników o charakterze kwaśnym, np. siarki, selenu, telluru, arsenu i składników o charakterze zasadowym lub metali (np. cynku, kadmu, rtęci, żelaza, ołowiu i t. d.) Wielosiarczki (arsenki i t. d.) po ogrzaniu ich wydzielają, jak wiadomo, część składnika o charakterze kwaśnym (S , Se , As , As_2 , S_3 i t. d.), który podczas stapiania można usunąć (względnie uzyskać) jako produkt destylacji. Dwusiarczek FeS_2 traci np., jak wiadomo, atom S i prze-

chodzi w siarczek żelaza: błyszcz arsenowy $FeAsS$ traci znaczną część arsenu i przechodzi w siarczek żelaza, $NiAs_2$ i $CoAs_2$ —po ogrzaniu wydzielają As i t. d. Te produkty destylacji można zapomocą odpowiedniego urządzenia otrzymywać jako takie (S , As , As_2 , S_3 i t. d.) lub też po dodaniu powietrza— w postaci określonych związków (As_2 , O , SO_2 i t. d.). Rzecz znamienna, że szereg powyższy wykazuje pewną kolejność, wyrażającą się mianowicie w tem, że jeżeli przedsięwzięto środki, aby jeden ze składników znajdował się w nadmiarze lub w ilości dostatecznej, natenczas inne pewne określone składniki podczas ogrzewania lub stapiania odpędza się całkowicie (lub częściowo). Tak np. ze stopu siarczkowego, kamienia miedzianego, spiżów, arsenków i t. d., dodając siarki w postaci siarki rodzimej, pary siarkowej, piryty i t. d., można odpędzić całkowicie arsen, który destyluje w postaci arsenu rodzimego, albo As_2 , S_3 , wskutek czego otrzymujemy stop tylko siarczków. Zasada ta w zastosowaniu do domieszek była już znana, lecz wynalazek niniejszy nadał jej większą wartość, stosując ją wprost do rud w celu usunięcia z nich arsenu. Niekiedy ruda zawiera siarkę w ilości dostatecznej do odpędzenia arsenu, jeśli ją stapiać bez uprzedniego prażenia, w przeciwnym bowiem razie należy dodać siarki, np. w postaci piryty, i to w takiej ilości, aby związać wszystkie składniki kamienia (mutt) o charakterze zasadowym i zamienić je w normalne siarczki topliwe (to jest niezawierające dodatku metalu rodzimego, który dodaje się, jeśli obecność jego podczas krystalizacji jest niezbędna, dopiero po odpędzeniu arsenu) Sposób ten nadaje się szczególnie np. do przeprowadzania rud arsenowych zawierających kobalt, nikiel i żelazo w czysty stop siarczkowy, do usuwania arsenu z rozdrobnionej rudy cynkowej lub wolframowej przez ogrzewanie ich, lecz

bez stapiania i dodanie siarki (lub pirytu) i t. d.

Jeżeli przeciwnie do stopu siarczków zechcemy dodać arsen, antymon lub odcisne rudy, natenczas należy uważać, aby te ostatnie były siarkowane w stopniu niższym lub aby zawierały rozpuszczony metal rodzimy. Podobnie jak i składniki o charakterze kwaśnym, można na tych samych zasadach usuwać lub odzyskiwać ze stopów siarczkowych i arsenkowych składniki o charakterze metali. W tym celu różne metale wydziela się kolejno wzajemnie w określonym porządku z ich związków, z siarką, Se, Te, As i t. d. i metalem określonym lub też przez zredukowanie go w stopie, wskutek czego łączy się on z innymi siarczkami i wydziela równoważną ilość danego metalu. Nie oznacza to jednak, że dane metale zostają ze stopu usunięte, gdyż metale rodzime posiadają pewną rozpuszczalność w siarczkach metalicznych i t. d. Ze stopów siarczkowych najłatwiej jest wydzielić lub uzyskiwać metale takie, jak np. cynk, kadm, rtęć i t. d. Metale te można zastąpić większością metali zwykłych, jak np. żelazem, miedzią i t. d., pomimo miejsca, jakie zajmują we wspomnianym powyżej szeregu kolejności, a to jeżeli podtrzymywać temperaturę odpowiednią, powyżej temperatury, w której metale lotne destylują się. W ten sposób można, co jest rzeczą nader ważną w niniejszym procesie kamieni (mutt) zawierających siarczek cynku usunąć cynk i kadm, dodając metal (np. żelazo, miedź i t. d.), lub mieszając te kamienie (mutt) z innymi zawierającymi metal rodzimy w roztworze. Ostatnia ta okoliczność jest godna uwagi, gdyż kamienie (mutt) podobne, zawierające metale lub surowce metalowe zawierające siarczki, dają się z łatwością na rozmaite sposoby utrzymywać, np. na drodze elektrotermicznej, redukcji tlenków siarczkami ($Fe_2O_3 + FeS$) lub na drodze elektrolitycznego rozszczepienia siarczków, według sposobu znanego, stosowa-

wanego już przez wynalazcę. Doniosłość tej metody dla pirytu cynkowego jest zrozumiała. Również i metale rodzime, dodawane lub redukowane, rozpuszczone w stopie siarczkowym, dają się usuwać zapomocą zasady stanowiącej przedmiot wynalazku niniejszego. Mianowicie, skoro przez dodanie do stopu siarczku niemetalicznego charakter metaliczny tego ostatniego osłabimy, tem samem obniży się zdolność jego utrzymywania w roztworze metalu rodzimego. Ten ostatni przejdzie wskutek tego całkowicie lub częściowo w fazę metaliczną. W obecności np. siarczku alkalicznego można dość łatwo wydzielić z rud ołowianych żelazo i ołów, skoro zniszczy się równowagę chemiczną: $PbS - Fe = Pb + FeS$ w ten sposób, iż ołów (podczas ochładzania) przeprowadzimy w fazę metaliczną, przyczem wydzieli się on w stanie czystszy od zwykłego ołowiu surowego. Odwrotnie, stosunki te można wykorzystać w celu usunięcia ze stopów i surowców siarki, arsenu, antymonu, pewnych siarczków i t. d., a to w ten sposób, iż ponad nimi wytwarza się fazę siarczkową pół-metaliczną lub niemetaliczną, posiadającą, jak to wykazuje doświadczenie, większą zdolność rozpuszczania siarczków, niż metale rodzime. Jeżeli np. surowy ołów, zawierający nieznaczne ilości miedzi, arsenu, antymonu i t. d., przepływa pod warstwą stopionego siarczku alkalicznego, zawierającego siarczek ołowiu (w którym może się znajdować jednocześnie ZnS , MnS , Al_2S_3 i t. d.), natenczas z ołowiu surowego znaczna część zanieczyszczeń przechodzi do fazy siarczkowej. W ten sam sposób można oczyścić żelazo bardzo zanieczyszczone siarczkiem żelaza (względnie siarką) w ilości np. dochodzącej do 5%. W tym celu wystarczy stopione żelazo zetknąć z płynną fazą siarczkową, np. As_2S_3 , który wyciągnie z żelaza siarczek do tego stopnia, iż zawartość siarki wynosić będzie 0,5% (lub jeszcze mniej). Jednocześnie do fazy siarczkowej

przechodzą i inne zanieczyszczenia, jak np. miedź.

Opierając się na tej zasadzie, można urzeczywistnić nowy sposób rafinowania metali surowych lub stopów, znamienny tem, iż dodaje się siarkę (jako taką lub w postaci siarczku) w ilości wystarczającej do związania zanieczyszczeń, poczem, lub też jednocześnie, ponad metalem surowym wytwarza się warstwę siarczkową półmetaliczną lub niemetaliczną, która wchłania siarczki utworzone w surowcu. Fazę siarczkową można przerabiać jako taką lub zużyć ją w charakterze środka rozdzielającego kamienie (mutt), rudy i t. d., w celu usunięcia siarczków.

Ponadto można, jak wiadomo, zapomocą utleniania wyszlakować lub usunąć ze stopów siarczkowych (arsenkowych i t. d.) pewne domieszki metali nieszlachetnych lub ich siarczki wytopić (lub usunąć) (np. MnS , ZnS , BaS , FeS i t. d.) w pewnej kolejności, które to procesy w pewnych warunkach mogą nabrać znaczenia, jako obróbka przygotowawcza do niniejszej metody rozdzielania, np. skoro dla otrzymania czystego $Al_2 S_3$ stosuje się siarczki oczyszczone, zadając je glinem surowym, lub też skoro wogóle chce się obniżyć ilość składników rozkładu (np. zapomocą przedmuchania kamienia niklowo-miedzanego). Najważniejszy jednak środek do przygotowawczego usuwania (względnie uzyskiwania) pewnych składników stanowi, być może, sam sposób przekrystalizowania i rozszczepiania, gdyż podczas pierwotnego rozszczepiania można usunąć główną część pewnych składników. Skoro każdy z wydzielonych koncentratów rozszczepimy, zmieniając warunki oddzielnie, natenczas oczyszczanie, względnie rozdzielanie można posunąć bardzo daleko.

Badając rozmaite rudy siarczkowe i arsenkowe występujące w przyrodzie przekonamy się, iż większość ich wydziela podczas prażenia lub stapiania, zanim przetwo-

rzy się w zwykły siarczek nietopliwy, nieco produktów lotnych. I tak iskrzyk siarczany (FeS_2 przetwarza się w iskrzyk magnetyczny $Fe_7 S_8$; $NiAs_2$ przetwarza się w $Ni_2 As$ i t. d. Zwykły siarczek topliwy zmieszany ze zwykłym arsenkiem nietopliwym daje mieszaninę obu tych składników niekoniecznie nietopliwą. Przeciwnie, składniki te będą reagowały ze sobą częściowo, wyzwalając lotne $As_2 S_3$ ($Sb_2 S_3$ i t. d.) dopóty, dopóki nie zostanie osiągnięta równowaga, ewentualnie nie wytworzą się dwie fazy (mutt i domieszka), bardziej zredukowane, niż oba zmieszane spławy. Ponadto pomiędzy obu temi fazami zachodzi pewna wymiana metali i niektóre z nich gromadzą się w fazie siarczkowej, inne zaś w arsenkowej. Opierając się na tem zjawisku, można obróbką siarczków (selenków, tellurków) arsenkami (antymonkami i t. d.), lub pozwalając fazie siarczkowej skrzepnąć ponad fazą arsenkową, usunąć pewne składniki z obu tych faz, zanim produkty te zostaną poddane niniejszemu procesowi rozdzielania lub jednocześnie z tym procesem.

Doborem rud można wynik ostateczny uregulować, bez potrzeby stapiania w tym celu każdego z komponentów oddzielnie, lub też zapomocą wzmocnienia jednej z faz o tyle, by rozpuściło całkowicie fazę drugą, można osiągnąć ten wynik, iż ta ostatnia posłuży za środek do osadzania określonych kryształów wewnątrz fazy pozostałej.

Siarczki (S , Se , Te) różnią się mianowicie tak dalece od arsenków (As , Sb , Sn i t. d.), iż niekiedy nawet nieznaczna ilość arsenku w siarczku może „wytrącić” większe kryształy w połączeniu z pewnemi składnikami. Arsen więc i antymon mogą służyć wewnątrz-stopionych siarczków za „środki wytrącające”. Lecz w pewnych warunkach może to spowodować i siarka, jako taka, wewnątrz fazy siarczkowej lub i arsenek wewnątrz fazy arsenkowej, skoro

podczas ochładzania ciała te pozostawi się w spławie. Do zwykłego stopionego siarczku można np. wprowadzić siarkę w ten sposób, iż spław poddajemy podczas stygnięcia ciśnieniu pary siarkowej, gdyż, jak to wiemy z przebiegu tworzenia się w przyrodzie „magnetycznego” iskrzyku niklowo-magnetycznego, nieznaczna zawartość kobaltu w iskrzyku magnetycznym gromadzi się w występujących oddzielnie kryształach iskrzyku. Skoro więc pozwoli się podobnemu stopionemu iskrzykowi magnetycznemu zakrzepnąć pod pewnem ciśnieniem cząstkowym pary siarki, wtenczas wewnątrz spławu wytworzy się pewna ilość kryształów iskrzyku, w których zgromadzi się całkowita zawartość kobaltu, która odnajdzie się w stężonym roztworze iskrzyku siarkowego.

Większą jeszcze doniosłość niż powiększenie zawartości siarki w spławie siarczkowym w charakterze „środka strącającego” posiada zjawisko pewnego „osadzania”, polegające na obniżeniu w spławie zawartości siarki w porównaniu do zawartości jej w zwykłym stopionym siarczku, gdyż podobne zmniejszenie powoduje zupełnie odmienną krystalizację. Wewnątrz spławu między metalami obecnymi wytwarza się „walka” o siarkę, wskutek czego wykrystalizowują niższe stopnie siarkowania, posiadające odmienny kształt kryształów i odmiennie własności, a przy dalszem zmniejszaniu zawartości siarki łatwiej redukujące się siarczki bądźto odszczepiają metal wewnątrz kryształów fazy siarczkowej, bądź też metal ten tworzy swoistą fazę. Redukowanie w pewnym stopniu spławu przez usunięcie siarki można przeprowadzić np. według sposobów już znanych stosowanych przez wynalazcę, lub też przez dodanie do spławu metalu lub metali rodzimych, np. przez stopienie na zwykły siarozek iskrzyku magnetycznego z zawartością około 2% *Ni* i 2% *Cu* i dodanie do stopu około 1% *Na₂S*; obróbką powietrzem i wodą można

wszystką zawartą w iskrzyku magnetycznym miedź przenieść do zgrz (mułu) w ilości dochodzącej z pewnością do około 10% ilości w tychże, zawierających zaledwie 0,6% *Ni*. Ilość *Ni* w mule stanowić będzie tylko 4% ogólnej ilości *Ni* w iskrzyku magnetycznym, całkowita zaś prawie ilość jego zgromadzi się w kryształach.

W ten sposób z iskrzyku magnetycznego, zawierającego miedź i kobalt, można przygotować mieszaninę siarczków żelaza i niklu, którą można wprost przerobić na stal niklową, np. opatentowanemi sposobami wynalazcy, zapomocą rozszczepienia siarczków. Skoro podobny iskrzyk magnetyczny, zawierający *Cu* i *Ni*, stopić a następnie dodać do spławu około 20% żelaza metalicznego (opałków żelaznych) i około 1% *Na₂S* i obróbić w sposób powyższy, natenczas krystalizacja wypadnie zupełnie inaczej i po przesianiu otrzymamy koncentraty następujące:

Nr. kon-	% <i>Ni</i>	% <i>Cu</i>	% ca- lości	Uwagi
1	0,12	0,43	39	Kryształy płaskie około 3 mm wielkości, bardzo magnetyczne.
2	4,32	0,28	13,04	Kryształy średniej wielkości, bardzo magnetyczne.
3	1,34	0,19	36,46	Przesiany przez bardzo drobne sito iskrzyk magnetyczny z domieszką koncentratu Nr 2, sam jednak bardzo słabo magnetyczny.
4	2,84	7,27	10,23	Bezpostaciowy.

Jak widzimy, również i ten podział

iskrzyku magnetycznego jest zadawalający. Koncentrat Nr 1 można w praktyce obniżyć do 0, zmniejszając ilość dodawanego do spławu żelaza a dzieląc kryształy na drodze magnetycznej można wydzielić dostatecznie wysokoprocentowy koncentrat nikłowy. Przykład ten wskazuje, w jaki sposób można zapomocą redukcji powiększyć różnorodność własności magnetycznych kryształów występujących i osiągnąć jednorodność, którą innemi środkami tylko z trudnością udaje się uzyskać. To pogłębienie różniczkowania własności magnetycznych i następujące potem rozdzielanie magnetyczne odgrywa w podziale powyższym najważniejszą rolę. Ponadto, głównym celem przekrystalizowania jest wogóle spotęgowanie różniczkowania własności fizycznych i chemicznych otrzymanych kryształów, aby tem łatwiej można było je rozdzielić. Niekiedy korzystnie jest rozłożyć naturalne skupienia krystaliczne bez uprzedniego stapiania. Szczególnie zaś rudy takie, które, jak iskrzyk arsenowy, iskrzyk żelazny i t. d., zmieniają po stopieniu swój skład. Daje się to z łatwością skutecznie zapomocą rozdrobnienia rudy, domieszki siarczków rozdzielających (np. sody i siarki, Na , Cl i temu podobne), dłuższe ogrzewanie mieszaniny w temperaturze poniżej temperatury rozszczepiania minerałów (np. w temperaturze $500^{\circ}C$), wskutek czego siarczek rozdzielający (np. Na_2S) topi się i przepaja surowiec lub stapia się z nim tak samo, jak gdyby był dodany do surowca ciekłego. W tym wypadku należy wybierać siarczek rozdzielający o odpowiednio niskim punkcie topliwości, który można obniżyć jeszcze bardziej przez domieszkę innego siarczku, siarki lub nawet tylko wody, która podczas ogrzewania odparowuje. Sposób ten można stosować do oczyszczania iskrzyku magnetycznego od miedzi, bez uprzedniego rozkładu, albo do podziału trudnotopliwych rud złożonych (np. rud cynkowych) i t. d. Metoda ta nadaje się

szczególnie do oczyszczania i rozkładu rud utleniających się lub składników rud siarczko-arsenkowych, np. iskrzyku arsenowego rudy cynkowej i wolframowej, przez rozłożenie w ten sposób tylko jej składników siarczko-arsenkowych.

Oprócz siarczków, arsenków i t. d. można według sposobu niniejszego rozkładać na kryształy również i metale rodzime i stopy. Można to skutecznie np. przez rozpuszczenie metali w siarczkach metalicznych, z których podczas ochładzania wykryształizują się one ponownie jako metal, i przez następne podzielenie tego skupienia krystalicznego zapomocą siarczku rozkładającego i t. d. Można jednak i rodzime stopy metali rozkładać wprost, a to przez dodatek do stopu niewielkiej ilości łatwo dostępnego siarczku, np. FeS , którego obecność w pewnych wypadkach pozwala przeniknąć do eutektyku bardzo małej ilości siarczku niemetalicznego. Zawartość ta umożliwia podział stopów zapomocą powietrza i wody lub tanich środków chemicznych (kwasów). Najodpowiedniejszym przeciw środkiem do rozdzielania metali rodzimych i stopów są metale rozszczepiające się pod wpływem wody, które w nieznacznej ilości można z łatwością dodać do stopu metali rodzimych i które, będąc częścią składową eutektyku, po obrobieniu tegoż wodą i powietrzem sprawiają, że stopy rozpadają się na składniki krystaliczne w ten sam sposób, jak to było opisane powyżej przy skupieniach krystalicznych. W tym celu nadają się metale alkaliczne (Li , K , Na), metale ziem alkalicznych, glin i t. d. Niektóre z tych metali są odporne na działanie wody (np. Al), lecz przeszkodę tę można z łatwością usunąć przez dalsze dodanie do stopu (podczas stapiania) np. metalu alkalicznego, lub przez obróbkę ich czynnikami chemicznymi, działającymi energiczniej od wody, np. w wypadku Al — tak zapomocą słabych alkaliów, jak i słabych kwasów. W pewnych warunkach po-

dział stopu można oprzeć z korzyścią na kolejnej obróbce pewnymi odczynnikami chemicznymi, w tym wypadku wystarczy do eutektyku dodać nieznaczną ilość dodatku, na który odczynniki te oddziaływują, jak np. kwasy na cynę i cynk. Dzięki podobnemu podziałowi surowców i stopów można osiągnąć również znaczne oczyszczanie metali. Skoro np. surowy ołów zanieczyszczony w postaci, w jakiej się otrzymuje z pieca szybowego, podzielić zapomocą sodu metalicznego, który ewentualnie można otrzymać na drodze elektrolitycznej ze stopionej soli, można wtedy po ochłodzeniu i obróbce wodą otrzymać rozmaite składniki ołowiu surowego oddzielnie i w tym wypadku drobne zanieczyszczenia objawiają skłonność gromadzenia się w mule. Również i wydzielanie srebra można, na podobieństwo starego procesu Pattinson'a, uskutecznić w ten sposób, że zawartość srebra w ołowiu osiąga pewien stopień, jako składnik eutektyku, szczególnie gdy ten ostatni zawiera nieco cynku. Przykłady powyższe wykazują tylko niektóre z licznych zastosowań metalurgicznych. Podobne rozdrabnianie metali można również zastosować do otrzymywania małych kryształów metalicznych, które dla wielu celów stanowią postać odpowiednią (np. do akumulatorów, żelazo pyroforowe i t. d.).

Jak wynika z powyższego, wybór środka rozdzielającego zależy od surowca, szczególnie zaś od jego mniej lub więcej dobitnie wyrażonej natury metalicznej, a więc: metale można stapiać z siarczkami metalicznymi i innymi metalami, siarczki metaliczne i roztwory z siarczkami niemetalicznymi (selenkami, tellurkami, arsenkami, fosforkami i t. d.), w miarę zaś słabnięcia ich natury niemetalicznej, można dodawać do nich dalsze związki niemetaliczne, które, o ile tylko oddziałują na nie woda (jak np. na $Na_2 Cl$), również mogą wywołać dalszy rozkład, lub też, jeżeli chodzi o

siarczki niemetaliczne, wywołać rozkład, lub mogą służyć wreszcie jak rozpuszczalniki podczas przekształcania. Siarczek rozdzielający niekoniecznie należy dodawać, jako taki, lecz wystarcza, gdy tenże wytworzy się w ilości dostatecznej wskutek reakcji chemicznej, przebiegającej podczas rozdzielania rud (np. $Na_2 SO_4 + C$). Ponieważ chlorek sodu jest bardzo taną solą alkaliczną, więc dodatek, np. podczas stapiania iskrzyku siarkowego, np. 3% $Na Cl$ będzie wskutek wymiany dostateczny do rozdzielania stopionej małej ilości $Na_2 S$, który pochłania nieco $Na Cl$. Skoro jednocześnie domieszkujemy nieco wapna lub innego dodatku o charakterze zasadowym, wtenczas $Na Cl$ całkowicie przetworzy się w $Na_2 S$ i zostanie przez masę wchłonięty; zapomocą wylugowania można $Na_2 S$ odzyskać zpowrotem i w ten sposób otrzymywać go jako produkt poboczny z $Na Cl$. Siarczek glinu (chlorosiarczek i t. d.) można również przetworzyć w spław siarczkowy dodając glinu rodzimego lub stopu glinowego, gdyż Al połączy się z siarką kamienia (mutt) i wytworzy $Al_2 S_3$ a jednocześnie zredukuje do pewnego stopnia spław siarczkowy. Można jednak siarczek rozdzielający wprowadzić do stopu na drodze elektrolitycznej przez wędrówkę jonów z żużla niemetalicznego, powstającego ponad metaliczną fazą siarczkową, przy czem żużel ten można według sposobu zgłoszonego przez wynalazcę stosować w charakterze elektrolitu. W ten sposób syenit południowonorweski zawiera np. około 5% sodu i 5% potasu, a jeżeli stopić je z iskrzykiem siarkowym, użyć jako elektrolitu i włączyć kamień (mutt) jako katodę, wtenczas wobec kolejności wędrówki przede wszystkim całkowita ilość potasu zawarta w syenicie zostanie wprowadzona do kamienia (mutt), jako siarczek, umożliwiając podział tejże.

Stanowi to, rozumie się, nową metodę

otrzymywania potasu, krzemianów naturalnych i t. d. Skoro mamy rozdzielić skupienie krystaliczne na pył zapomocą łatwodostępnych czynników, jak np. powietrza, wody, pary wodnej, kwasu węglowego i t. d., wtenczas niekiedy pożądane jest proces ten przyspieszyć. Daje się to skutecznie przez dalszy dodatek do stopu nieznacznych ilości rozkładającego się łatwo pod działaniem wody i powietrza siarczku Al_2S_3 , Cu_2S_3 i innych. Można jednak również proces ten przyspieszyć w inny sposób, np. stosując odczynniki chemiczne działające energiczniej od czynników wyszczególnionych powyżej (np. Cl , kwasy i t. d.), lub też działać temi odczynnikami w temperaturze wyższej, albo uprzednio kamień (mutt) rozdrobnić, nie niszcząc przytem kryształów.

Wreszcie poza omówionemi już przykładami można w krótkości przytoczyć jeszcze kilka z pośród licznych zastosowań tego sposobu w metalurgji, a mianowicie: otrzymywanie złota i srebra z błyszczu arsenowego, iskrzyku siarczanego, blendy ołowianej, rud złożonych, kamieni miedzianych, zapomocą stapiania i rozdzielania zapomocą wzbogacania mieszanin w srebro i złoto, otrzymywanie pierwiastków rzadkich z rud siarczkowo-arsenkowych, oczyszczanie błyszczu arsenowego przez stopienie, rozłożenie i usunięcie zanieczyszczeń (As , Pb , Ag i t. d.) do mułu i t. d.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przeróbki rud, produktów metalurgicznych i stopów, zapomocą rozkładania zlepów krystalicznych, znamieny tem, że poddaje się je krystalizacji do czego stosuje się składnik łatwo ulegający reakcji, który tworzy z niemi stop eutektyczny, poczem obrabia się ten ostatni odczynnikiem, który działa na ten składnik dopóty, dopóki masa ta nie rozpadnie się na

proszek o rozmaitych składnikach bezpostaciowych i krystalicznych, które w sposób znany rozdziela się mechanicznie lub chemicznie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że stosowane surowce, przed poddaniem krystalizacji, zostają stopione.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że surowce składają się z produktów siarkowych lub arsenowych lub ich stopów z metalem, przyczem jako dodatek łatwo ulegający reakcji i działający rozdzielająco stosuje się niemetaliczne siarczki, selenki, tellurki, arsenki i t. d.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że jako surowce stosują się półmetaliczne lub niemetaliczne siarczki, arsenki, selenki, tellurki i t. d., a jako dodatek działający rozdzielająco stosuje się niemetaliczne siarczki lub inne związki łatwo ulegające reakcji.

5. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że jako surowce stosują się metale, a jako dodatek działający rozdzielająco — metale łatwo ulegające reakcji, najkorzystniej — metale odszczepiające wodór lub metale łatwo ulegające reakcji i metaliczne siarczki, arsenki, selenki, tellurki, węgliki i t. d.

6. Sposób usuwania lub odzyskiwania części znajdujących się w materiale surowym w ilości drobnej, znamieny tem, że poddaje się je obróbce według zastrz. 1—5, wskutek czego części te wzbogacają się w eutektyk, wytwarzając subtelny pył lub mułek, który daje się z łatwością wydzielić po rozdrobieniu kryształu.

7. Sposób według zastrz. 6, znamieny tem, że proces obróbki zostaje powtarzany nad składnikami pozostałymi po oddzieleniu mułu jednocześnie lub oddzielnie, dopóki nie uzyskają one należytej czystości, dzięki rozpuszczaniu nieczystości, podczas przekrystalizowywania, w eutektyku lub w ługu macierzystym.

8. Sposób czyszczenia nieczystych

siarczoków, znamienny tem, że rozpuszcza się je w siarczkowych stopach o właściwym składzie, a następnie obrabia według zastrz. 1 — 7.

9. Sposób oczyszczania siarczoków trudnotopliwych zapomocą przekrystalizowania, znamienny tem, że rozpuszcza się je w siarczках łatwiej topliwych i obrabia według zastrz. 1—8.

10. Odmiana sposobu według zastrz. 6—9, znamienna tem, że przekrystalizowuje się dwa lub więcej materiałów surowych i składniki znajdujące się w niewielkiej ilości w materiałach surowych lub w mule usuwają się oddzielnie.

11. Sposób otrzymywania określonych składników z materiału surowego według zastrz. 6—10, znamienny tem, że procentowa ilość składnika obniża się zapomocą domieszki innych materiałów surowych w ten sposób, że główna ilość jego stanowi składnik eutektiku lub mułu.

12. Sposób otrzymywania składników zawartych w nadzwyczaj drobnej ilości w materiale surowym, znamienny tem, że materiał surowy obrabia się początkowo według zastrz. 6—11, a następnie otrzymany muł poddaje tej samej jednokrotnej lub kilkakrotnej obróbce.

13. Sposób według zastrz. 1—12, znamienny tem, że materiał surowy poddaje się przed rozdrobieniem obróbce siarką lub wydzielającymi ją siarczками, dzięki czemu uzyskuje się spław siarczoków z wydzielaniem arsenu lub innych pierwiastków pożytkowych.

14. Sposób według zastrz. 1—12, znamienny tem, że pewne składniki materiału surowego jak Co i Ni doprowadza się do krystalizacji w połączeniu z pierwiastkami pożytkowymi przed rozdrobieniem.

15. Sposób regulowania krystalizacji według zastrz. 1—14, znamienny tem, że chłodzenie masy zachodzi pod ciśnieniem pary siarki, arsenu i t. d.

16. Sposób regulowania krystalizacji

i podziału składników masy w poszczególnych kryształach i w eutektiku w procesie według zastrz. 1—14, znamienny tem, że dzięki usunięciu siarki, selenu arsenu i t. d. nadaje się stopowi wysoki stopień redukcji, albo dzięki dodatkowi metalu rodzimego, co pozwoli zmienić krystalizację i własności kryształów.

17. Sposób według zastrz. 16, znamienny tem, że stosuje się do silnego namagnesowania pewnych składników masy, a to w tym celu, aby po rozdrobieniu można je było zapomocą oddzielania magnetycznego z łatwością oddzielić od innych składników masy.

18. Sposób według zastrz. 17, znamienny tem, że składniki magnetyczne wydzieła się po mechanicznem rozdrobieniu masy.

19. Sposób według zastrz. 17 i 18, znamienny tem, że stosuje się do otrzymywania koncentratu niklowego z rud niklowych.

20. Sposób według zastrz. 2—19, znamienny tem, że na własności, formę i wielkość kryształów oddziaływa się zapomocą regulowania szybkości chłodzenia.

21. Sposób otrzymywania kryształów z metalu rodzimego w drodze wykrystalizowania z siarczku metalicznego lub półmetalicznego według zastrz. 1 — 20, znamienny tem, że niemetaliczny siarczek rozdrabiający, jak np. $Na_2 S$, $K_2 S$, $Ca S$, $Ba S$, doprowadza się dopiero wówczas, gdy krystalizacja lub ochłodzenie weszły w pewne stadjum.

22. Sposób według zastrz. 21, znamienny tem, że zapomocą dodatku siarczku niemetalicznego do fazy siarczkowej osiąga się podział na nowe fazy, a zwłaszcza oddanie zawartych w roztworze cennych metali fazie metalowej.

23. Odmiana sposobu według zastrz. 22, celem wydalenia siarczku z metalu surowego i stopów, znamienna tem, że ponad metalem w stanie roztopionym umieszcza się niemetaliczna lub półmetaliczna faza siarczkowa.

24. Sposób według zastrz. 23, służący do oczyszczania metali surowych i spławów, znamienny tem, że metal surowy pokrywa się niemetaliczną lub półmetaliczną fazą siarczkową, a następnie dodaje się siarkę lub łatwo redukujący się siarczek, oddający swą siarkę zanieczyszczeniom metalu surowego, wskutek czego zanieczyszczenia przechodzą do fazy siarczkowej.

25. Sposób dodawania składników rozdrabiających do stopu materiałów surowych stałych według zastrz. 1, bez stapiania tychże, znamienny tem, że materiał rozdrabiający dobiera się w ten sposób, że topi się w temperaturze, do jakiej można ogrzać materiał surowy bez jego zmieniania, przyczem w razie potrzeby punkt topliwości materiału rozdrabiającego obniża

się zapomocą dodatku siarki, selenu telluru i t. d.

26. Sposób według zastrz. 25, znamienny tem, że stosuje się do usunięcia składników siarczkowych lub arsenkowych z rud tlenkowych albo uzyskiwania pomniejszych składników z pozbawionej wartości skaliny.

27. Sposób według zastrz. 1, w zastosowaniu do materiałów znajdujących się już w przyrodzie w odpowiedniej krystalizacji i eutektyku, znamienny tem, że obrabiają się one bez przekrystalizowywania lub dotapiania czynnikiem oddziaływującym na ich eutektyk.

Harald Skappel.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.