

Warszawa, 21 sierpnia 1933 r. ²

URZĄD PATENTOWY



Colg 37/14

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 18222.

Kl. 12 n 37/14
12 m, 8.

Bozel-Malétra Société Industrielle de Produits Chimiques
(Paryż, Francja).

Colg

Sposób otrzymywania chromianów i dwuchromianów.

Zgłoszono 8 maja 1931 r.

Udzielono 30 marca 1933 r.

Pierwszeństwo: 9 maja 1930 r. (Francja).

Chromiany otrzymuje się przeważnie przez prażenie rud chromowych z alkalijskimi w piecu w wysokiej temperaturze.

W tym celu miesza się zazwyczaj silnie sproszkowaną rudę chromową z węglem sodu i wapnem, a otrzymaną mieszaninę ogrzewa w strumieniu powietrza do 1000°C, a następnie otrzymany jednochromian alkali przemienia przy pomocy kwasu siarkowego w dwuchromian.

Inny sposób otrzymywania chromianów polega na prażeniu rudy w piecu cementowym wraz ze znaczną ilością wapna aż do temperatury 1200 — 1300°C i na następnym dodawaniu do mieszaniny chromianu wapnia i wapna dwusiarczanu sodowego.

Wielka wada pierwszego procesu polega na tem, że nie można uniknąć strat al-

kali przez ulatnianie. Poza tem przy następującym potem rozkładzie jednochromianu zapomocą kwasu siarkowego traci się równoważnik alkali pod postacią bezwartościowego siarczanu sodowego.

Sposób, w którym stosuje się chromian wapniowy, jest nieoszczędny, gdyż rozkład bogatego w wapno produktu prażenia chromianu wymaga stosowania nadmiernych ilości dwusiarczanu sodowego, który od czasu otrzymywania kwasu azotowego sposobem Caro staje się produktem coraz rzadszym i nie można go nabyć w dostatecznej ilości i po niskiej cenie. Wskutek tego ten sposób przestał być realny.

Oprócz tego, oba wspomniane sposoby posiadają również i tę niedogodność, że do ich przeprowadzania potrzebny jest piec,

co pociąga za sobą znaczne koszty. W obu tych sposobach zużywa się wielkie ilości wapna, którego ostateczny produkt zupełnie nie zawiera. Z tych powodów usiłowano otrzymywać chromiany z metalicznego chromu lub ze stopu żelazo-chromowego, który otrzymuje się w przemyśle na wielką skalę.

Wiadomo, że chromian alkaliczny można otrzymywać, traktując stop żelazo-chromowy stopionym ługiem żrącym. W innych sposobach stosuje się utlenianie elektrolityczne stopu żelazo-chromowego w obecności alkali lub ich soli, celem otrzymywania jednochromianu lub dwuchromianu, jednak wysoka cena energii elektrycznej czyni sposób ten bardzo nieekonomicznym.

Próbowano również utleniać bogate w węgiel stopy żelaza i chromu w obecności węglanu alkali i saletry, jako czynnika utleniającego. Reakcję tej mieszaniny, bardzo egzotermiczną, zapoczątkowuje się przy pomocy zapалу, poczem utlenianie zachodzi dalej samoczynnie bez doprowadzania ciepła. W końcu jednak należy do stopionej masy doprowadzić powietrze albo też utlenianie ożywiać zapomocą prądu elektrycznego.

Według innego sposobu przemienia się stop żelazo-chromowy na chromian przez ogrzewanie w obecności węglanu alkali do temperatury powyżej 1000°C.

Jednakże wszystkie te sposoby, w których stosuje się stop żelazo-chromowy, są nieoszczędne, gdyż utlenianie środkami elektrolitycznymi lub zapomocą utleniających substancji, takich jak saletra, jest zbyt kosztowne. W ostatnim z wymienionych sposobów wskutek wysokiego ciśnienia par węglanu sodowego powstają straty alkali, które należy również wziąć pod uwagę. Poza tem wszystkie wymienione sposoby, w których stosuje się stop żelazo-chromowy, oprócz sposobu elektrolitycznego, mają i tę wspólną niedogodność, że otrzymuje się tylko jednochromian, wsku-

tek czego traci się przy następnej przemianie jednochromianu kwasem siarkowym w dwuchromian również równoważnik alkali pod postacią bezwartościowego siarczanu.

Według niniejszego wynalazku chrom metaliczny, jego stopy lub mieszaniny, zawierające chrom utlenia się w łatwy i oszczędny sposób, poddając te substancje utlenianiu w stanie wilgotnym zapomocą ciał utleniających, a zwłaszcza gazów utleniających pod ciśnieniem, przyczem w ten sposób otrzymuje się, w zależności od ilości stosowanych alkali, albo jedno- lub dwu-chromian, albo ich mieszaninę. Ponieważ najpierw otrzymuje się jednochromian, więc przy utlenianiu, celem otrzymania dwuchromianu, można stosować jednochromian zamiast alkali.

Utlenianie materiału wyjściowego, najodpowiedniej silnie sproszkowanego, w postaci czystego metalicznego chromu lub zawierających go substancji, zachodzi bardzo łatwo i całkowicie. W tym przypadku należy stosować stechiometryczne ilości materiałów wchodzących do reakcji, lecz korzystniejszym jest użycie pewnego niewielkiego nadmiaru alkali lub chromu, celem całkowitego zużycia chromu lub alkali.

Jeśli chce się otrzymać dwuchromian, należy zużyć całkowicie ilość stosowanych alkali lub jednochromianu, celem otrzymania roztworu dwuchromianu, wolnego od jednochromianu. W tym przypadku należy więc stosować niewielki nadmiar chromu. Zawarte w pozostałościach niewielkie ilości chromu można łatwo i całkowicie zregenerować przez dodatkowe alkaliczne traktowanie. Ługi alkaliczne zawierające chromian, stosuje się ponownie do następnego utleniania.

Należy zaznaczyć, że jeśli chodzi o łatwość utleniania, to chrom metaliczny oraz jego stopy i mieszaniny zachowują się w jednakowy sposób w razie stosowania ich w postaci dokładnie sproszkowanej, co

jest również konieczne przy stosowaniu rud chromowych. Okazało się, że stopy żelazo-chromowe bogate w węgiel, które są najtańszym surowcem, najłatwiej się też proszkują. Węgiel ten związany chemicznie ulega również utlenianiu podczas opisanego procesu utleniania rudy i przemienia się w kwas węglowy, który korzystnie można usuwać podczas procesu lub wiązać go chemicznie, aby nie zwiększać ciśnienia w urządzeniu.

Jako środki alkaliczne można stosować potasowce żrące, węglany, dwuwęglany, jednochromiany albo wapniowce lub ich mieszaniny, należy jednak zaznaczyć, że wapniowce nie nadają się zbyt dobrze do otrzymywania dwuchromianów. Stosuje się je najkorzystniej w roztworach wodnych lub zawiesinach.

Jednochromian otrzymuje się bardzo łatwo i szybko w temperaturach stosunkowo niskich, podczas gdy przy otrzymywaniu dwuchromianu temperaturę należy podnieść ponad 200°C. W razie utleniania zapomocą powietrza w temperaturze od 250° do 300°C, szybkość reakcji jest tak wielka, że po kilkugodzinnem utlenianiu otrzymuje się czysty dwuchromian.

Jako czynnik utleniający stosuje się najkorzystniej tlen lub zawierający go gaz albo też inny gaz utleniający.

W praktyce sposób ten polega na tem, że wodną alkaliczną zawiesinę chromu ogrzewa się pod ciśnieniem do odpowiedniej temperatury, a gaz utleniający przetłacza się przed lub podczas ogrzewania. Utlenianie przebiega tem szybciej, im temperatura jest wyższa. Ciśnienie cząstkowe czynnika utleniającego posiada mniejsze znaczenie, niż wysokość temperatury. Wystarcza usunąć lub związać chemicznie wytwarzający się kwas węglowy, np. przez dodanie niewielkiej ilości wapna (w przypadku stałego ciśnienia), aby uniknąć cząstkowego ciśnienia kwasu węglowego.

Przykład 1. 82,5 części stopu żelazo-

chromowego, zawierającego 63% Cr i 2 do 4% C, proszkuje się dokładnie celem ułatwienia utleniania, następnie miesza z 210 do 220 częściami 40% ługu sodowego i ogrzewa w ciągu kilku godzin w autoklawie z mieszadłem do temperatury 150 — 250°C w obecności tlenu lub powietrza. Po oziębieniu otrzymanego ługu chromowego filtruje się go celem oddzielenia części nierozpuszczalnej (którą zazwyczaj stanowi tlenek żelaza), a następnie traktuje w znany sposób, celem otrzymania chromianu lub dwuchromianu.

Przykład 2. 80 kg stopu żelazo-chromowego, zawierającego 68,2% Cr i 8 do 10% C, dokładnie się proszkuje i ogrzewa w obecności 100 kg 40% ługu sodowego i 900 kg wody w autoklawie z mieszadłem w ciągu 6 godzin do temperatury 250 — 300°C, przepuszczając jednocześnie tlen lub powietrze. Po oziębieniu otrzymany ług chromowy filtruje się, celem oddzielenia pozostałości, i następnie traktuje w znany sposób.

Wydażność w stosunku do ilości użytych alkali jest prawie teoretyczna. Pozostałości, które zawierają nieco chromu, nawraca się zpowrotem do procesu.

Przykład 3. 54,5 części pyłu chromowego, zawierającego 95 — 96% Cr, ogrzewa się z 210 do 220 częściami 40% ługu sodowego i około 200 częściami wody w autoklawie z mieszadłem w ciągu 4 — 6 godzin pod ciśnieniem do temperatury 150 — 250°C w obecności tlenu lub powietrza. Po oziębieniu otrzymanego ługu chromowego filtruje się go celem oddzielenia od pozostałości, którą zazwyczaj stanowi grafit lub inne zanieczyszczenia, a następnie traktuje w znany sposób. Wydajność jest praktycznie teoretyczna.

Przykład 4. 7,7170 kg stopu żelazo-chromowego, zawierającego 72,5% Cr i 6 do 8% C, rozpyla się dokładnie i ogrzewa ze 100 litrami normalnego ługu sodowego w autoklawie z mieszadłem w ciągu 4 — 6

godzin pod ciśnieniem do temperatury 200 — 280°C w obecności tlenu lub powietrza. Po oziębieniu oddziela się pozostałość od rozcieńczonego łągu chromowego, który traktuje się następnie w znany sposób.

Zamiast roztworu łągu żrącego można stosować roztwór jednochromianu w ilości równoważnej. Wydajność wynosi około 95%.

Przykład 5. 152,5 części stopu żelazo-chromowego, zawierającego 68,2% Cr i 8 do 10% C, rozpyla się dokładnie i ogrzewa ze 125 częściami 95 — 98% tlenku wapnia lub z równoważną ilością wodorotlenku wapnia i około 400 częściami wody w ciągu 5 do 6 godzin do temperatury 150 — 250°C w obecności tlenu. Po oziębieniu otrzymuje się nieco chromianu w roztworze, większa jednak część produktu znajduje się w osadzie, a oprócz tego uzyskuje się również nieco tlenku żelaza i nieco grafitu.

Wymienione w powyższych przykładach warunki mogą ulec zmianom w szerokich granicach, w zależności od rodzaju traktowanego surowca. Zasadniczo jednak utlenianie musi przebiegać w środowisku wodnym, a temperatura i ciśnienie muszą być dobrane najodpowiedniej w ten sposób, aby uzyskać pożądaną w praktyce szybkość reakcji.

Jakkolwiek większe stężenie alkali sprzyja naogół reakcji, to jednak utlenia-

nie zachodzi również wydajnie w roztworach rozcieńczonych, jak to wynika z przykładu 4.

Utworzony podczas reakcji kwas węglowy można usunąć w odpowiedni sposób. Jest to szczególnie ważne, o ile stosuje się węglany alkaliczne.

Przy utlenianiu zapomocą strumienia powietrza kwas węglowy zostaje usunięty samoczynnie.

Do utleniania w środowisku wodnym można stosować i inne środki utleniające, działające w obecności alkali, takie jak woda utleniona, tlen lub powietrze ozonizowane, chlorowce, żelazocjanki i inne analogiczne substancje, lecz stosowanie tlenu i powietrza jest ekonomiczniejsze.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania chromianów i dwuchromianów przez utlenianie w obecności alkali chromu metalicznego lub innych zawierających chrom substancji, znamieny tem, że reakcja zachodzi w środowisku wodnym, na gorąco, w temperaturze powyżej 100°C pod ciśnieniem.

Bozel-Malétra
Société Industrielle
de Produits Chimiques.
Zastępca: Inż. S. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.

