

1 grudnia 1928 r.



CO1g

2
37/14

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 9010.

Kl. ~~12 m~~ 8.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

12 m 37/14

Sposób wytwarzania chromianu przy jednoczesnem uzyskiwaniu glinki.

Zgłoszono 26 lipca 1927 r.
Udzielono 4 czerwca 1928 r.

Dotychczas wyrabiano chromian sodu z reguły w ten sposób, że ogrzewano przez dłuższy czas do temperatury 1000—1200° w atmosferze utleniającej rudy chromowej z sodą i z domieszką wapna, dolomitu, magnezytu, resztek rud chromowych i temu podobnych środków spulchniających. Środek spulchniający spełniał jednocześnie jeszcze inne zadanie czysto fizyczne, mianowicie pochłaniał powstający chromian sodu (który topi się już przy temperaturze znacznie niższej od temperatury reakcyjnej) i utrzymywał go w piecu w stanie proszku; w tych warunkach nieużyta ruda chromowa nie może się powlekać warstwą stopionego chromianu, niedopuszcza-

jącą dalszego działania tlenu na rudę. Po skończonym procesie rozkładowym rudy chromowej wyługowywano materiał wyjęty z pieca i przerabiano roztwór na chromian lub dwuchromian, który był już przedmiotem handlu, podczas gdy środek spulchniający, zawierający teraz resztki rudy chromowej, wyrzucano a częściowo używano ponownie do opisanego procesu.

W myśl niniejszego wynalazku nie używa się środków spulchniających, które po użyciu nie mają żadnej wartości, lecz środków, które wraz z rudą chromową dają lepszy produkt ostateczny. W myśl wynalazku używa się do tego celu boksytu (lub podobnych materiałów bogatych w

glinkę) zwiększając przytem w mieszaninie reakcyjnej domieszkę sody o ilość odpowiadającą ilości użytego boksytu, wskutek czego w opisanym procesie następuje jednocześnie rozkład rudy chromowej i boksytu. Proces taki jest wogóle możliwy z tego powodu, że produkt działania sody na boksyt, glinian sodowy zachowuje się w czasie procesu, przy temperaturze roboczej 900—1000°, tak samo jak boksyt, to znaczy jako środek spulchniający. Opisany proces jest zatem możliwy wskutek tego, że glinian sodowy nie wpływa na punkt topliwości chromianu (np. przez wytwarzanie z nim łatwo topliwej eutektyki).

Przy reakcji, której przebieg jest stosunkowo bardzo szybki i dlatego można go przeprowadzać w obrotowych piecach rurowych lub talerzowych, wyługowuje się produkt otrzymany z pieca zapomocą wody lub ługów płóczkowych, przyczem korzystnie jest w porównaniu ze znanymi sposobami rozpuszczanie się w ługu nie tylko chromianu lecz i glinianu, tak że jako resztki pozostają tylko nierozpuszczalne składniki rudy chromowej z boksytu, które ilościowo stanowią tylko mały ułamek ilości odpadków powstających przy prowadzeniu procesu znanymi sposobami.

Przy wyługowywaniu, którego produktem jest roztwór, zawierający obok chromianu sodowego i glinianu sodowego małe domieszki krzemianu sodowego, sody żrącej i ewentualnie resztki węglanu sodowego, dąży się do wytworzenia ługów o gęstości (mierzonej w ogrzonym ługu) mniej więcej 30° Bé. Potem otrzymuje się roztwór przez pewien czas przy temperaturze co najmniej 100°, lecz można go również ogrzewać w zamkniętych naczyniach powyżej punktu wrzenia. W tym okresie krzemian sodu reaguje z pewną ilością glinki, co doprowadza do prawie ilościowego wydzielenia

kwasu krzemowego jako krzemianu sodowo-glinowego. Po usunięciu tej wydzieliny można wymieszać glinkę i zakończyć jej strącanie zapomocą kwasu węglowego; sposób prowadzący do celu prościej i prędzej polega na tem, że już naprzód działa się na ług kwasem węglowym (gazy dymowej). Glinkę odsacza się i płócze; glinka ta zawiera mniej żelaza niż to jest wymagane np. do wyrobu glinu, tak że zawartość kwasu krzemowego nie przekracza dopuszczalnych granic. Potem odparowuje się roztwór sody i chromianu, przyczem soda wydziela się w większej części i może służyć ewentualnie tylko po osuszeniu do ponownego użytku w wyżej opisanym procesie. Ług chromianowy, zawierający niewiele sody, można poddać krystalizacji aby w ten sposób otrzymać chromian, albo też lepiej wprowadzić go w odpowiednią ilość kwasu w celu otrzymania dwuchromianu, przyczem siarczan który się otrzymuje przy użyciu kwasu siarkowego oddziela się zwykłym sposobem i używa do innych celów.

Stosunek ilościowy rudy chromowej i boksytu w mieszaninie reakcyjnej może być rozmaity. Dolna granica jest oczywiście przywiązana do celu, który ma być osiągnięty. Dla normalnych rud chromowych zawierających 49,5% Cr_2O_3 granica ta wynosi przy dodaniu 120 części suszonego boksytu, około 60% Al_2O_3 na 100 części rudy chromowej. Górna granica wynosi około 190 części wymienionego boksytu na 100 części tejże rudy chromowej. Granicę górną można jeszcze przesunąć stosownie do warunków handlowych, jeżeli np. ze względu na sprzedaż korzystniej jest zmniejszyć produkcję chromianu na korzyść glinki.

W podanych granicach można zauważyć (i to jest druga zaleta nowej metody), że uzysk glinki w odniesieniu do zawartości glinki w boksycie wynosi najczęściej

ponad 100% jeżeli się używa często spotykane rudy chromowe zawierające 10—20% glinki i niezbyt wiele SiO_2 . Uzysk glinki przy stosowaniu zwykłych metod przeróbki boksytu z sodą wynosi najwyżej 90%. Zjawisko to należy przypisać temu, że kwas krzemowy z materiałów surowych nie może związać więcej Al_2O_3 niż w stosunku około 1 mol. Al_2O_3 na 2 mol. SiO_2 , a stratę tę pokrywa zawartość Al_2O_3 w rudzie chromowej. W opisanym procesie zachodzi zatem nie tylko prosta wymiana jakiegoś obojętnego środka spulchniającego na inny, lecz wyzyskanie korzyści, wynikających z jednoczesnego wytwarzania chromianu i rozkładania boksytu. Korzyści te polegają na: 1) użyciu środka spulchniającego, którego większa część znika przy wługowywaniu, 2) uzyskanie cennego produktu (glinki) zamiast odpadków, 3) zwiększenie uzysku glinki w porównaniu ze znanymi metodami rozkładania boksytu.

Przed podaniem przykładu zauważymy, że przy obliczaniu zapotrzebowania sody należy zawsze uwzględnić ilość sody potrzebną do pobocznych reakcyj, zachodzących oprócz wytwarzania chromianu i glinianu, bo jeżeli się tego nie uwzględni, to uzysk nie osiągnie swego maksimum. Przy użyciu pewnych rud chromowych można dodać oprócz boksytu także pewną ilość wapna, które wiążąc się z kwasem krzemowym i glinką pozostaje w odpadkach.

Przykład I. miesza się 1000 części rudy chromowej zawierającej 49,4 Cr_2O_3 , 13,04 Al_2O_3 , 6,7 SiO_2 , 16,88 FeO , 13,33 MgO (suszonej przy 100°), 1200 części boksytu zawierającego 57,45 Al_2O_3 , 22,85 Fe_2O_3 , 2,0 SiO_2 , 2,7 TiO_2 , 2,0 Mn_2O_3 , 13,4 H_2O (suszonego przy 105°) i 2220 części sody (48,5% Na_2CO_3), poczem mieszaninę tę wprowadza się do stosownego pieca, np. talerzowego, opalanego gazem w celu osiągnięcia temperatury $900 - 1000^\circ$, przyczem otrzymuje się atmosferę silnie utleniającą.

Po upływie około 4 godzin reakcja jest ukończona i zawartość pieca odprowadza się do ługowni.

Przykład II. (Wytwarzanie większej ilości glinki w stosunku do wytwarzanego chromianu). Miesza się 1000 części wymienionej rudy chromowej, 3060 części wymienionego boksytu i 4210 części sody i przerabia jak wyżej. Podczas gdy poprzedni proces daje (przy pracy ciągłej) 100 części dwuchromianu na 60 — 65 części glinki, to w przykładzie II przypada na 100 części dwuchromianu sodu 150 — 160 części handlowej glinki.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób jednoczesnego wytwarzania chromianu sodu i glinki, znamieny tem, że mieszaninę rudy chromowej i boksytu z domieszką sody w ilości potrzebnej do wytworzenia chromianu, glinianu i żelazianu ogrzewa się w atmosferze utleniającej do temperatury $900 - 1000^\circ$, poczem rozpuszczalne składniki produktów przemiany przerabia się w ten sposób, żeby otrzymać glinkę, sodę i chromian względnie dwuchromian.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że przeróbkę produktów przemiany przeprowadza się w ten sposób, żeby otrzymać roztwór o stężeniu około 30° Bé (w stanie ogrzonym), poczem roztwór ten utrzymuje się przez pewien czas przy temperaturze co najmniej 100° aż się skończy wydzielanie kwasu krzemowego w postaci krzemianu sodowo-glinowego i przesączywszy strąca się glinkę zapomocą kwasu węglowego i ewentualnie przez mieszanie, a po oddzieleniu glinki odparowuje się pozostały roztwór sody i chromianu w celu wydzielenia większej części sody, poczem z otrzymanego ługu chromianowego otrzymuje się chromian przez krystalizację, albo też, wprowadzając wymieniony ług w

odpowiednią ilość kwasu, otrzymuje się bezpośrednio ług dwuchromianowy, z którego otrzymuje się znanym sposobem dwuchromian w stanie stałym.

3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tem, że wydzielanie krzemianu sodowo - glinowego przyspiesza się przez pod-

wyższenie temperatury roztworu powyżej punktu wrzenia przy ciśnieniu normalnem.

I. G. F a r b e n i n d u s t r i e
A k t i e n g e s e l l s c h a f t.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.