

Warszawa, 10 sierpnia 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21709.

Kl. ~~12 m, 8.~~

12 m

37/14

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

Sposób wytwarzania soli chromu sześciowartościowego przy równoczesnem otrzymywaniu cennych związków tlenowych.

Zgłoszono 22 grudnia 1933 r.

Udzielono 22 czerwca 1935 r.

Pierwszeństwo: 24 grudnia 1932 r. dla zastrz. 2; 23 czerwca 1933 r. dla zastrz. 1; 23 listopada 1933 r. dla zastrz. 3; 24 listopada 1933 r. dla zastrz. 4 (Niemcy).

Jest rzeczą znaną, że przez stapianie rud chromowych z dodatkiem węgla i wapna w wielkich piecach lub w piecach elektrycznych można otrzymać stopy żelazo-chromowe. Znany jest również sposób wytwarzania chromianów, według którego ciała, zawierające chrom metaliczny, np. stopy chromowe, poddaje się utleniającemu rozpuszczaniu metodą mokrą. W tym celu miało sproszkowane stopy chromu, najkorzystniej niezawierające węgla, lub też cia-

ła, wydzielające chrom w środowisku wodnym, traktuje się alkaljami lub ciałami, wydzielającymi alkalia, w obecności środków utleniających, ewentualnie przy zastosowaniu ciepła i ciśnienia. Przy traktowaniu takich stopów chromowo-żelazowych, które w zasadzie zawierają np. około 60% chromu, 30% żelaza i 10% węgla, należało się liczyć z tem, że trzeba będzie również utlenić znaczne procentowo ilości innych ciał, jak żelaza i węgla, których produkty utle-

nienia przedstawiają tylko mierną wartość.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu równoczesnego otrzymywania soli chromu sześciowartościowego i innych cennych związków tlenowych. Sposób według wynalazku polega na tem, że ciała, zawierające chrom, w mieszaninie z innymi związkami, dającymi się redukować, i z węglem, z dodatkiem bezwodnika kwasu krzemowego i ciał, zawierających wapno, lub bez tego dodatku, redukuje się, a następnie stopy, zawierające chrom i inne składniki, poddaje się utleniającemu rozpuszczaniu na mokro zapomocą ciał alkalicznych lub ciał, wydzielających ciała alkaliczne, najkorzystniej przy zastosowaniu ciepła i ciśnienia, a otrzymane mieszaniny jedno i dwuchromianów oddziela się w znany sposób od związków tlenowych, otrzymanych z innych składników stopów użytych.

Jako materiały wyjściowe, mogą być stosowane z jednej strony rudy chromowe, tlenek chromowy, wodorotlenek chromu, uwodniony tlenek chromowy i ciała podobne, z drugiej zaś strony związki takich metali lub metaloidów, dające się redukować, które są zdolne przy utleniającem rozpuszczaniu na mokro wchodzić w reakcję z alkaliczami lub ciałami je wydzielającymi. Jako takie związki, dające się redukować, można stosować fosforany, najkorzystniej fosforany wapniowcowe, np. trójfosforan wapnia, następnie również fosforan potasowcowy lub inne fosforany metali, jak np. fosforany żelaza, glinu i podobne. Zamiast fosforanów mogą być stosowane ciała, zawierające glin, jak glina, bauksyt, rudy manganowe, ciała, zawierające tytan, jak np. rutyl, rudy wolframowe, wanadowe lub molibdenowe, rudy kobaltowe lub niklowe i podobne.

Rozpuszczaniu z zastosowaniem ciepła można poddawać równocześnie więcej związków, dających się redukować. Nowy sposób pozwala zatem na łączną przeróbkę ciał naturalnych. Szczególnie korzystną o-

kazała się przeróbka ciał, zawierających chrom, z fosforanami, ewentualnie z dodatkiem związków, dających się redukować.

Podczas przerw w procesie redukcji obok związków ciał, zdolnych przez utlenianie rozpuszczanie metodą moką wytwarzać cenne związki, mogą być obecne oczywiście również związki innych ciał, jak np. żelaza, które w czasie procesu zostają przemienione w związki cenne.

Wynalazek umożliwia równocześnie rozpuszczanie rud chromowych i innych naturalnych ciał nierozpuszczalnych oraz równoczesne otrzymywanie soli sześciowartościowego chromu łącznie z otrzymywaniem cennych fosforanów i (lub) innych związków tlenowych, jak glinianów, manganianów, kwasu tytanowego, wolframianów, wanadanów i molibdenianów, tlenku kobaltu lub tlenku niklu.

Jako środek redukujący przy cieplnym procesie redukcyjnym mogą być zastosowane: węgiel, koks lub dowolne inne ciała, zawierające węgiel.

Do wiązania kwaśnych składników mogą być stosowane ciała, zawierające wapień, jak wapno, fluoryt i t. d. Natomiast w celu wiązania ciał zasadowych stosuje się ciała, zawierające krzemionkę, jak kwarc i t. d. Jeżeli się prowadzi rozkład rud przy nadmiarze kwarcu w stosunku do obecnego w tych rudach wapna, to obok fosforków otrzymuje się mniejsze lub większe ilości krzemków.

Stosunek ilościowy ciał w mieszaninie może być zmieniany w obszernych granicach i musi być dostosowywany do każdorazowo istniejących warunków. Z korzyścią mieszaniny te poddaje się działaniu cieplnego procesu redukującego w piecu elektrycznym.

Jeżeli jako materiałów wyjściowych przy cieplnym procesie redukującym łącznie z materiałem wyjściowym, zawierającym chrom, np. rudą chromową, używa się również materiałów, zawierających mangan, np. rudę manganową, to można otrzy-

mać stopy, które obok 40 do 60% chromo-
żelaza i niewielkich ilości węgla zawierają
mangan. W podobny sposób zamiast do-
datków, zawierających mangan, przy ciep-
łym procesie redukującym można użyć do-
datku materiałów, zawierających glin lub
tytan, i otrzymywać stopy chromowe, za-
wierające glin lub tytan.

Jeżeli rudy chromowe w mieszaninie z
fosforanami przerabia się sposobem według
wynalazku, to otrzymuje się stopy, które, w
zależności od każdorazowego stosunku w
mieszaninie rudy chromowej do fosforu, za-
wierają zasadniczo obok chromu i żelaza
zmiennie, ale w każdym razie stosunkowo
znaczne ilości fosforu. Jeżeli zamiast rudy
chromowej używa się czystego tlenku chro-
mu lub wodorotlenku chromu, to można o-
trzymać stop, który w zasadzie składa się
z chromu i fosforu. Jeżeli natomiast wycho-
dzi się z rud chromowych, fosforanów i in-
nych związków redukujących, jak związków
manganu lub glinu, to otrzymuje się stopy,
które obok chromu i fosforu zawierają inne
składniki stopu, a mianowicie mangan lub
glin.

Okazało się, że przy równoczesnej re-
dukcji rud chromowych i fosforanów lub
rud chromowych, fosforanów i innych zwią-
zków, podlegających redukcji, w jednym za-
biegu roboczym bez jakiegokolwiek trakto-
wania dodatkowego i przy unikaniu znacz-
niejszych strat na chromie, można otrzymać
stopy, zawierające chrom, o bardzo małej
zawartości węgla. Naprzykład, otrzymano
stopy chromu i fosforu wraz z innymi je-
szcze składnikami o zawartości tylko 0,2 do
2,5% węgla. W przeciwieństwie do tego,
znany sposób otrzymywania stopów żelazo-
chromowych o niskiej zawartości w nich
węgla, np. w piecach elektrycznych, jest
związany z daleko większym zużyciem ener-
gii elektrycznej oraz ze znacznymi strata-
mi chromu.

Zgodnie z praktyką dotychczasową na-
leżało oczekiwać, że ubogie w węgiel stopy,

otrzymywane sposobem według wynalazku,
będą się bardzo trudno proszkowały i przy
utlenianiu na mokro będą się bardzo trudno
utleniały. Stwierdzono jednak, że wskutek
obecności fosforu tworzą się ciała, które, w
przeciwieństwie do ubogich w węgiel sto-
pów żelazochromowych, można proszkować
nadzwyczaj łatwo. Dalsze doświadczenia
zupełnie nieoczekiwanie wykazały, że fo-
sfór, wprowadzony do chromu metalicznego
lub do uboższego w węgiel stopu, zawierają-
cego chrom, wyjątkowo ułatwia utlenianie
na mokro.

Okazało się również, że występujący
nadmiar krzemków przy użyciu nadmiaru
kwarcu nic nie szkodzi przy utlenianiu na
mokro, gdyż krzemionka, występująca przy
utlenianiu, może być wydzielona bez trud-
ności znanymi środkami i znanymi sposobami.
Jak wykazały doświadczenia, zawar-
tość krzemu w stopach ułatwia nawet ich
rozkład.

Według jednej z postaci wykonania wy-
nalazku przy ciepłym procesie redukują-
cym ilości stosowanych ciał, zawierają-
cych chrom, jak również innych związków,
dających się redukować, oblicza się w sto-
sunku do ilości fosforanów w taki sposób,
iż fosfor, uwolniony w czasie reakcji, czę-
ściowo tylko zostaje związany przez stopy,
zawierające fosfor, i w ten sposób otrzymu-
je się stop chromowo-fosforowy względnie
inny stop chromowy z zawartością fosforu.
Fosfor, który ulatnia się z odlocinami, może
być chwytywany, jako taki, lub też po spale-
niu z powietrzem wydzielony w postaci pię-
ciotlenku fosforu, który następnie przepro-
wadza się w postać uwodnioną.

Sposób ten daje szereg korzyści w sto-
sunku do sposobu pracy ze związkami meta-
li, zredukowanymi zapomocą zawartego w
nich węgla w ilościach, wystarczających do
związania całkowitej ilości fosforu. Prze-
dewszystkiem zaoszczędza się znacznie wę-
giel redukujący, jak również i energię ciepłą,
względnie, w przypadku pracy w piecu

elektrycznym, energię elektryczną, gdyż w celu redukcji określonej ilości fosforu w stanie wolnym potrzeba zredukować tylko ograniczoną ilość związku metalu.

Poza ten sposób według wynalazku daje możliwość dostosowywania się do warunków, każdorazowo istniejących na rynku handlowym, gdyż stosunek między ilościami fosforu względnie pięciotlenku fosforu oraz solami chromu sześciowartościowego i fosforanów potasowcowych może być każdorazowo ustalany przez odpowiednie regulowanie ilości związków metali, przeznaczonych do wymiany chemicznej, w zależności od możliwości sprzedania produktów otrzymywanych.

Wreszcie ta odmiana wykonania sposobu według wynalazku wykazuje ponadto te zalety, że otrzymuje się produkty o znacznej zawartości fosforu wskutek obecności fosforu stale w nadmiarze w urządzeniach, w których przeprowadza się proces, przy czym produkty, wytworzone przez utlenienie na mokro, mogą być z łatwością przeprowadzone np. w fosforany potasowcowe.

Przy ciepłym procesie redukującym według jednej z odmian wykonania wynalazku otrzymuje się stopy, które obok chromu i żelaza zawierają co najmniej jeszcze jeden składnik, mianowicie, w zależności od użytych materiałów wyjściowych, zawierają fosfor, glin, mangan, tytan, wolfram, wanad, molibden, kobalt, nikiel i t. d. Można również otrzymywać stopy, które zawierają jeszcze inne składniki. Szczególnie łatwo rozpuszczają się przy utlenianiu na mokro takie stopy, które obok chromu i fosforu zawierają co najmniej jeszcze jeden cenny składnik.

Należy zauważyć, że pod wyrażeniem stopy, zawierające chrom, w opisie i w zastrzeżeniach należy rozumieć również stopy, zawierające obok chromu metalicznego innego rodzaju składniki.

Otrzymane stopy chromowe, zawierające obok chromu inne cenne składniki, pod-

daje się rozpuszczaniu utleniającemu metodą moką najkorzystniej w postaci rozdrobnionej, a jeszcze lepiej w postaci proszku. Jako odpowiednie dodatki alkaliczne przy przeprowadzaniu procesu rozkładu mogą być użyte takie związki, jak tlenki, wodorotlenki, węglany, dwuwęglany lub jednochromiany metali potasowcowych.

Zamiast ciał alkalicznych wymienionego rodzaju lub obok nich mogą być również użyte przy reakcji obojętnej lub kwaśnej ciała niealkaliczne, zdolne podczas procesu utleniania oddawać swoją zasadę dla połączenia z sześciowartościowym chromem, w celu utworzenia związku z nim. Jako takie ciała mogą być użyte sole potasowcowe kwasów nieorganicznych lub organicznych, a więc siarczany, fosforany, krzemiany, gliniany, azotany, chlorany oraz nadsole potasowcowe, które, w przypadku użycia azotanów lub chloranów, działają równocześnie jako środki utleniające.

Jeśli się kładzie nacisk przy przeprowadzaniu procesu rozpuszczania na całkowite wyzyskanie obecnego chromu i metali, towarzyszących mu, lub też na wyzyskanie obecnych w masie reakcyjnej ciał, działających alkalicznie, jest rzeczą wskazaną w pierwszym przypadku używać w nieznacznym nadmiarze ciał, działających alkalicznie, a w drugim przypadku używać w niewielkim nadmiarze stopu, zawierającego chrom. Pozostałości z procesu mogą być użyte do nowego procesu rozpuszczania.

Obok dodatku ciał alkalicznych lub wydzielających z siebie zasady, o ile ciała te same przez się nie działają utleniająco, przy rozpuszczaniu na mokro używa się również środków utleniających, a więc przede wszystkim tlenu i gazów, zawierających tlen, jak powietrza, następnie dwutlenku wodoru, tlenu ozonizowanego lub chlorowców. Proces rozpuszczania może być przeprowadzany w zwykłej temperaturze, jak również korzystniej w temperaturze podwyższonej, np. 200 do 300°C. Mo-

że być również stosowane ciśnienie zwiększone.

Dwutlenek węgla, wytwarzający się przytem z węgla, zawartego w produktach, podlegających rozpuszczaniu, celowo doprowadza się stopniowo w czasie procesu.

Jeżeli stopy przy ciepłym procesie redukcyjnym poddaje się utleniającemu rozpuszczaniu metodą moką, to w jednym i tym samym zabiegu roboczym otrzymuje się chromiany o doskonałej wydajności w mieszaninie z innymi cennymi związkami tlenu, jak fosforanami, glinianami, manganianami, wolframianami, wanadynianami, molibdenianami, kwasem tytanowym, tlenkiem kobaltu lub tlenkiem niklu. Chromiany od innych związków tlenowych mogą być oddzielone w znany sposób, np. przez krystalizację. W zależności od warunków procesu rozpuszczania można wytwarzać zarówno jednochromian, jak i dwuchromian. Podczas gdy otrzymywanie jednochromianu w procesie rozpuszczania jest zawsze możliwe, o tyle otrzymywanie dwuchromianu jest wtedy tylko osiągalne, o ile możliwe jest równoczesne rozpuszczenie pozostałych składników stopu. A więc, równoczesne wytwarzanie dwuchromianu i manganianu jest wykluczone, gdyż tworzenie się manganianu, jak wiadomo, jest uzależnione od obecności środowiska silnie alkalicznego, w którym znów dwuchromiany przetwarzają się na jednochromiany.

Sposób według wynalazku w stosunku do opisanego na wstępie sposobu wytwarzania jedno i dwuchromianów ze stopów chromo-żelaznych, poza zaletami wymienionymi posiada tę zaletę, że obok żelaza i węgla, których produkty utleniania są bez wartości, wchodzi w grę składniki stopu, które przy utlenianiu chromu w tym samym zabiegu roboczym są przeprowadzane w cenne związki tlenowe. Jako produkt pośredni otrzymuje się sposobem według wynalazku stop, który zawiera 60% chromu i 15% fosforu, 20% żelaza i 5% węgla. W tego ro-

dzaju stopie na 100 części chromu przypada tylko 41,6 części bezwartościowego balastu, jak żelaza i węgla, podczas gdy w żelazo-chromie na 100 części chromu przypada przeciętnie 65 do 67% składników bezwartościowych.

Przykład I. W elektrycznym piecu redukcyjnym sposobem ciągłym stapia się mieszaninę 175 części rudy chromowej (50% Cr_2O_3 i 15% FeO), 175 części surowego fosforanu, 70 do 90 części koksu z olejów mineralnych i 75 do 100 części krzemionki. Otrzymuje się stop chromo-fosforo-żelazowy, który zawiera 50 do 55% chromu, 13 do 17% fosforu, 20 do 25% żelaza, 0,25 do 2,5% węgla i 4 do 9% krzemu.

50 części stopu, wytworzonego w postaci drobno sproszkowanej, wraz z 128 częściami ługu żrącego i 250 częściami wody traktuje się w ciągu 6 godzin tlenem pod ciśnieniem w autoklawach wstrząsowych w temperaturze 200 do 250°C. Uzyskuje się fosfor i chrom ilościowo.

Ciecz, odfiltrowana od osadu, zawiera chrom w postaci jednochromianu potasu i fosfor w postaci trójfosforanu potasu, które w znany sposób można oddzielić od siebie przez krystalizację. Do cieczy, zawierającej chromian i fosforan, można również dodać równowartościową ilość kwasu fosforowego i wytrącić chrom w postaci trudno rozpuszczalnego dwuchromianu potasowego, podczas gdy dwufosforan potasu pozostaje w cieczy i może być z niej wydzielony przez krystalizację. W pewnych warunkach przy prowadzeniu procesu rozkładu, mianowicie, przy użyciu alkaliów lub ciał, wydzielających alkalia, np. przy użyciu chromianu potasowcowego, tworzą się również fosforany złożone, w wodzie nierozpuszczalne, zawierające żelazo lub metale potasowcowe w ilościach, potrzebnych do utworzenia dwuchromianu potasowcowego lub jednofosforanu potasowcowego. W tym przypadku można raczej zaniechać rozdzielania przez krystalizację cząstkową i po wydzieleniu

fosforanu nierozpuszczalnego pozostałą ciecz przerobić na dwuchromian.

Przykład II. W piecu elektrycznym sposobem ciągłym, stapia się mieszaninę 175 części rudy chromowej (49,1% Cr_2O_3 i 15,1% FeO), 150 części surowca fosforanowego, 80 do 90 części koksu z olejów mineralnych i 95 do 100 części krzemionki. Otrzymuje się stop chromo-fosforo-żelazowy o zawartości 54,7% chromu, 15,2% fosforu, 22,3% żelaza i 7,7% węgla.

100 części tego stopu w postaci drobno sproszkowanej wraz z 670 częściami trójfosforanu potasowego i 670 częściami wody ogrzewa się w ciągu 6 do 10 godzin z tlenem, doprowadzanym pod ciśnieniem, w autoklawach wstrząsowych w temperaturze 200 do 250°C. Ciecz otrzymaną, zawierającą chrom i fosfor w postaci jednochromianu potasu i dwufosforanu potasu, odsącza się od osadu, zawierającego tlenki żelaza, i przerabia dalej drogą krystalizacji cząstkowej. Użykuje się chrom prawie ilościowo, fosfor zaś w ilości około 80 do 90%.

Przykład III. W piecu elektrycznym stapia się, redukując, sposobem ciągłym mieszaninę z 2000 części rudy chromowej (50% Cr_2O_3), 1000 części braunsztynu, (45 do 50% Mn), 800 do 1000 części koksu, 250 do 300 wapna i 400 części szpatu. Otrzymuje się stop chromo-mangano-żelazowy o zawartości 45 do 50% Cr , 22 do 26% Mn , 18 do 20% Fe , 5 do 7% C i 2% Si .

100 części tego stopu proszkuje się drobno i wraz z 600 do 700 częściami 50%-owego ługu potasowego ogrzewa około 6 godzin w autoklawach w obecności tlenu pod ciśnieniem w temperaturze 150 do 200°C.

Po ukończeniu reakcji produkt ochładza się i nadmiar ługu potasowego, w którym utworzony chromian i manganian trudno się rozpuszczają, odfiltrowuje lub też odwirowuje się. Ług, otrzymany w ten sposób, poddaje się stężeniu i używa się go zpowrotem do dalszych przeróbek.

Pozostałość po odsączeniu lub odwirow-

waniu rozpuszcza się na zimno w wodzie, ewentualnie w rozcieńczonym ługu potasowym, i roztwór, zawierający chromian i manganian, oddziela się przez odsączenie od pozostałości, zawierających tlenek żelaza. Następnie ciecz tę poddaje się znanemu traktowaniu, działając nań chlorem lub ozonem, wskutek czego mangan zostaje przeprowadzony w trudno rozpuszczalny nadmanganian. Po oddzieleniu nadmanganianu potasu ciecz, zawierającą jednochromian potasu, poddaje się stężeniu i jednochromian potasu uzyskuje się przez krystalizację. Korzystnie jest postępować w ten sposób, że ług, zawierający jednochromian, zadaje się równowartościową ilością kwasu mineralnego, w celu wytrącenia z cieczy soli chromowej w postaci trudno rozpuszczalnego dwuchromianu potasu. Wydajność chromu i manganu, praktycznie biorąc, jest ilościowa.

Przykład IV. W piecu elektrycznym stapia się, redukując, sposobem ciągłym mieszaninę z 2000 części rudy chromowej, 1000 części rudy tytanowej (60 do 65% TiO_2), 800 do 1000 części koksu, 80 do 100 części wapna i 40 części szpatu. Otrzymuje się stop chromo-tytano-żelazowy o zawartości 44% Cr , 20% Ti , 28% Fe , 5% C i 3% Si .

120 części tego stopu w stanie sproszkowanym wraz z 450 częściami 20% ługu sodowego traktuje się w ciągu kilku godzin w autoklawach wstrząsowych tlenem pod ciśnieniem w temperaturze 200 do 250°C.

Po ochłodzeniu produkt reakcji odsącza się, otrzymana ciecz, zawierającą jednochromian, wyparowuje się i jednochromian sodowy uzyskuje się przez krystalizację. Pozostałości, zawierające tlenki żelaza oraz tytan w postaci rozdrobnionego kwasu tytanowego, traktuje się nadmiarem kwasu mineralnego, korzystnie siarkowego, a następnie roztwór kwasu tytanowego w kwasie siarkowym oddziela się od nierozpuszczalnego osadu, zawierającego tlenki żelaza, wolny,

zaś kwas tytanowy wytrąca się w znany sposób przez hydrolizę.

Wydajność chromu i tytanu, praktycznie biorąc, jest ilościowa.

Przykład V. 120 części stopu chromo-tytano-żelazowego, otrzymanego sposobem według przykładu II, proszkuje się dokładnie i wraz z 220 do 225 częściami 20%-owego ługu sodowego ogrzewa kilka godzin w autoklawach wstrząsowych w temperaturze 250 do 300°C. Podczas ogrzewania przepuszcza się przez ten aparat prąd tlenu lub powietrza, który z jednej strony bierze udział w utleniającym rozkładzie stopu, a z drugiej strony wydala dwutlenek węgla, tworzący się przy utlenianiu stopu.

Po zakończeniu reakcji osad nierozpuszczalny odsącza się, a otrzymaną ciecz, zawierającą chrom w postaci dwuchromianu sodowego, zagęszcza się przez ogrzewanie i doprowadza do krystalizacji soli. Osad zawiera tytan w postaci sproszkowanego kwasu tytanowego oraz tlenek żelaza i nieco krzemionki. Następnie postępuje się tak, jak opisano w przykładzie II.

Przykład VI. W piecu elektrycznym stapia się, redukując, sposobem ciągłym mieszaninę, składającą się z 350 części rudy chromowej (50% Cr_2O_3 , 20% FeO), 350 do 400 części surowca fosforanowego, 220 części rudy manganowej (45% Mn), 220 koksu oraz 100 do 150 części kwasu krzemowego. Otrzymuje się stop chromo-fosforo-manganowy o zawartości 32 do 36% Cr , 10 do 15% P , 20 do 25% Mn , 15 do 20% Fe , 4% C i 4,7% Si .

100 części drobno sproszkowanego takiego stopu (36% Cr , 24% Mn , 11% P , 18% Fe , 4% C i 7% Si) wraz z 750 częściami 50%-owego ługu potasowego w autoklawach wstrząsowych w temperaturze 150 do 250°C traktuje się przez kilka godzin tlenem pod ciśnieniem. Po ochłodzeniu do 100°C produkt reakcji wyjmuje się z aparatu i pozostawia do ochłodzenia.

Następnie przez odwirowanie albo odsą-

czanie od produktu reakcji oddziela się znaczną część nadmiaru ługu potasowego, zawierającego w bardzo nieznacznych ilościach utworzony w czasie reakcji chromian, fosforan i manganian. Cieczy tej po stężeniu i wytrąceniu krzemionki, znajdującej się niej ewentualnie, używa się do dalszej przeróbki.

Alkaliczna pozostałość zostaje rozcieńczona wodą lub rozcieńczonym ługiem potasowym, poczem ciecz oddziela się od osadu, który stanowi głównie tlenek żelaza, i utlenienia się chlorem lub ozonem. Po oddzieleniu trudno rozpuszczalnego nadmanganianu potasu ciecz, zawierającą tylko nieznaczną ilość nadmanganianu, przerabia się dalej, w celu otrzymania z niej chromianu potasowego i fosforanu potasowego, który wydziela się w czystym stanie przez krystalizację cząstkową. Osad dwutlenku manganu, który może powstać z niewielkich ilości rozłożonego nadmanganianu, usuwa się uprzednio przez odsączenie.

Można z korzyścią postępować w ten sposób, że po oddzieleniu nadmanganianu roztwór, zawierający chromian i fosforan, zadaje się kwasem fosforowym, wskutek czego wykryształizowuje trudno rozpuszczalny dwuchromian potasu, podczas gdy dwufosforan potasu pozostaje w cieczy. Jeżeli jednak chce się otrzymać jednofosforan potasu, to ciecz, zawierającą dwufosforan potasu, zadaje się ługiem potasowym, uzyskanym na początku procesu, i otrzymuje się trójfosforan potasu przez krystalizację.

Wydajność chromu, fosforu i manganu, praktycznie biorąc, jest ilościowa.

Przykład VII. W piecu elektrycznym stapia się, redukując, sposobem ciągłym 350 części rudy chromowej (50% Cr_2O_3 i 15% FeO), 350 do 400 części surowca fosforanowego, 350 do 400 rudy tytanowej (60 do 65% TiO_2), 150 do 200 części koksu z olejów mineralnych i 150 do 200 części krzemionki. Otrzymuje się stop chromo-fosfortytanowy, który zawiera około 35% Cr , 10

do 12% *P*, 20% *Ti*, 20 do 25% *Fe*, 3% *C* i 4 do 7% *Si*.

100 części tego sproszkowanego stopu w autoklawach wstrząsowych zadaje się 350 częściami 30%-owego ługu sodowego i w temperaturze 150 do 250°C traktuje się tlenem. Po zakończeniu reakcji produkt zadaje się wodą gorącą, oddziela otrzymaną ciecz od nierozpuszczalnego osadu, składającego się z tlenków tytanu i żelaza, i osad przemycza.

Jednochromian sodu i trójfosforan sodu znajdują się w cieczy, którą ogrzewa się przez pewien czas aż do zagotowania, aby strącić kwas tytanowy, mogący się znajdować w roztworze. Klarowną ciecz stęża się i przez krystalizację cząstkową uzyskuje się jednochromian sodowy i trójfosforan sodowy.

Osad, zawierający kwas tytanowy w postaci łatwo rozpuszczalnej, zadaje się kwasem mineralnym, korzystnie kwasem siarkowym, przyczem kwas tytanowy przechodzi w roztwór, podczas gdy tlenek żelaza w zasadzie pozostaje w roztworze. Z roztworu, zawierającego siarczan tytanu, otrzymuje się kwas tytanowy w znany sposób przez hydrolizę.

Wydajność chromu, fosforanu i tytanu, praktycznie biorąc, jest ilościowa.

Przykład VIII. W piecu elektrycznym stapia się, redukując, sposobem ciągłym mieszaninę 175 części rudy chromowej (50% Cr_2O_3 i 15% FeO), 272 części surowca fosforanowego (14 do 15% *P*), 100 części koksu z olejów mineralnych i 100 do 125 części kwarcu. Otrzymuje się stop chromo-fosforo-żelazowy o zawartości około 50 do 55% chromu, 20 do 25% fosforu, 20 do 25% żelaza, 0,2 do 2,5% węgla i 2 do 6% krzemu.

Poza stopem powyższym uzyskuje się około 12 do 13 części fosforu, który osiada w naczyniu, połączonym z piecem. Ilość dodatku kwarcu zależy oczywiście od składu rudy chromowej i surowca fosforanowe-

go. Określa go się w ten sposób, żeby powstawał żużel łatwo płynny, który wypuszcza się od czasu do czasu w odpowiednich miejscach pieca. Stop chromo-fosforo-żelazowy z pieca odciąga się przez otwór, przebitý w miejscu niżej położonem. Wydajność chromu wynosi około 95%, podczas gdy fosforu, zarówno w postaci stopionej, jak i wolnej, otrzymuje się około 85 do 90%.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania soli chromu sześciowartościowego przy równoczesnem otrzymywaniu cennych związków tlenowych, znamienny tem, że ciała, zawierające chrom, np. rudę chromową i tlenek chromu, miesza się ze związkami takich metali lub metaloidów, np. manganu, tytanu, fosforu i t. d., które są zdolne przy rozpuszczaniu utleniającem na mokro wchodzić w reakcję z alkalicznymi lub ciałami, wydzielającymi je, oraz z węglem, dodatkiem krzemionki i ciał, zawierających wapno, poczem mieszaninę redukuje się, np. w piecu elektrycznym, i otrzymane produkty, zawierające chrom obok innych wartościowych składników stopu, poddaje się znanemu rozkładowi utleniającemu na mokro w obecności alkalicznych lub ciał, wydzielających je, celowo przy współdziałaniu ciepła i ciśnienia, przyczem wytworzone jedno i dwuchromiany oddziela się w sposób znany od innych związków tlenowych, powstałych ze składników stopu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że ciała, zawierające chrom, miesza się z fosforanami, w celu wytworzenia mieszanek, przeznaczonych do redukcji.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że przy cieplem rozpuszczaniu redukującem stosuje się obok ciał, zawierających chrom i fosforany, poddające się redukcji związki takich pierwiastków, jak np. manganu, tytanu i t. d., które są zdolne podczas rozpuszczania utleniającego

na mokro wchodzić w reakcję z alkaljami lub związkami, wydzielającymi alkalja.

4. Sposób według zastrz. 1 do 3, znamienny tem, że ilość produktu, zawierającego chrom, oraz ilości innych produktów do wytworzenie mieszaniny, przeznaczonej do redukcji, oblicza się w stosunku do ilości fosforanów, mianowicie tak, aby fosfor, uwolniony w czasie procesu redukcji, został

związany tylko częściowo w stop, zawierający fosfor.

Bozel-Malétra
Société Industrielle
de Produits Chimiques.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.