

2

WARSAWA, 9 WRZEŚNIA 1933 R.

URZĄD PATENTOWY

CO1g 37/14

KA



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18283.

Kl. ~~12 m~~, 8.

Bozel-Malétra Société Industrielle de Produits Chimiques 12 m 37/14
(Paryż, Francja).

Sposób otrzymywania dwuchromianów.

Zgłoszono 20 maja 1931 r.

Udzielono 19 kwietnia 1933 r.

Pierwszeństwo: 14 sierpnia 1930 r. (Francja).

Dwuchromiany, a zwłaszcza dwuchromian sodowy otrzymuje się przez traktowanie kwasem siarkowym lub dwusiarczanem chromianów potasowców, otrzymywanych przez utleniające rozkładanie rudy chromowej w obecności wodorotlenków lub węglanów potasowców, przyczem obojętny chromian traci równoważnik potasowca, wydzielany pod postacią siarczanu. Przy otrzymywaniu dwuchromianu sodowego powoduje to duże straty, gdyż siarczanu sodowego nie można ponownie stosować w obiegu. Nadto, ponieważ siarczan ten zawiera zawsze pewne ilości chromianu, który nadaje mu niewłaściwy wygląd, odrzuca się go zupełnie jako bezwartościowy produkt uboczny.

Proponowano również zamieniać obo-

jętny chromian na dwuchromian zapomocą kwasu węglowego, celem oddzielenia połowy potasowca pod postacią dwuwęglanu sodowego, lecz sposób ten nie posiada praktycznego znaczenia ze względu na trudności powstające przy dokonywaniu tej przemiany, której wydajność jest przytem niewielka. Ciśnienie kwasu węglowego musi być bardzo duże, by równowaga reakcji przesunęła się w kierunku tworzenia dwuwęglanu, skutkiem czego sposób ten jest bardzo kosztowny.

Inny stosowany już sposób jest związany z otrzymywaniem chromianu wapniowego przez utleniające rozkładanie rudy chromowej wapnem w bardzo wysokiej temperaturze. W tym przypadku należy zobojętnić nadmiar wapna, a chromian wapnio-

wy traktować dwusiarczaniem sodowym, przyczem zużywa się wielkie ilości dwuchromianu. Jednak od czasu otrzymywania kwasu azotowego z amoniaku dwusiarczan stał się produktem rzadkim, przez co sposób, w którym stosuje się chromian wapniowy, stał się niepraktyczny.

Jeśli zamiast dwusiarczaniu stosuje się kwas siarkowy, wówczas sposób ten staje się kosztownym z powodu wysokiej ceny tego kwasu.

Według niniejszego wynalazku niedo-
godności te usuwa się przez traktowanie chromianu potasowca pod ciśnieniem dowolnym gazem zawierającym tlen, w środowisku wodnym, w temperaturze wyższej od 100°, przyczem stosuje się równoważną ilość tlenu chromowego, wodorotlenku chromowego lub chromu metalicznego, jego stopów lub mieszanin zawierających chrom.

Chrom może nie być w stanie czystym, wystarcza bowiem (co stanowi dużą zaletę tego sposobu) wyprażona ruda chromowa, przez co unika się kosztów związanych z ługowaniem.

Przed poddaniem prażonki zawierającej chrom dodatkowemu traktowaniu, celem utrzymania dwuchromianu, należy określić zawartość chromianu, a w danym przypadku również zawartość wolnych potasowców, a następnie obliczyć ilość utlenionego trójwartościowego chromu, jaką należy dodać. Zamiast utlenionego trójwartościowego chromu można dodawać chrom metaliczny lub jego stopy, takie jak żelazochrom.

Następnie mieszaninę w środowisku wodnym ogrzewa się pod ciśnieniem z gazem zawierającym tlen aż do temperatury ponad 100°C, a najkorzystniej do 250 — 300°C, w ten sposób, że całkowita ilość wprowadzonego chromu przemienia się w dwuchromian. Potasowce zostają również całkowicie zużyte, przyczem unika się jednocześnie kosztów, związanych ze stosowaniem kwasu siarkowego lub dwusiarczaniu.

Trójwartościowy chrom można stoso-

wać pod postacią wodorotlenku lub tlenu chromu, które otrzymuje się według znanych sposobów, przyczem i w tym przypadku nie należy go wydzielać w stanie czystym przed zastosowaniem do traktowania. Jeśli otrzymuje się go, np., zapomocą redukcji wyprażonego chromianu, wówczas wyługowuje się wodą po redukcji zawarte w nim potasowce, a pozostałość poddaje utlenianiu. Jakkolwiek można również bezpośrednio przemieniać zredukowaną prażonkę w dwuchromian w obecności równoważnej ilości potasowca, a to przez utlenianie pod ciśnieniem, to jednak o wiele bardziej opłaca się utleniać w obecności chromianu lub wyprażonego chromianu, gdyż w ten sposób unika się kosztów związanych z redukcją. Można również, jak już wspomniano, zamiast trójwartościowego chromu związanego z tlenem poddawać utlenianiu pod ciśnieniem w środowisku wodnym chrom metaliczny, jego stopy lub mieszaniny, takie jak żelazo-chrom, w obecności chromianu lub wyprażonego produktu zawierającego chromian.

Sposób według wynalazku jest bardzo prosty i oszczędny, utlenianie rud chromowych można przeprowadzać bez żadnych trudności, stosując nadmiar potasowców, które łączy się ponownie zapomocą żelazochromu przy utlenianiu pod ciśnieniem.

Należy również zaznaczyć, że praktyczne wykonanie niniejszego sposobu jest związane ze stosowaniem wapna, dlatego też można bezpośrednio stosować produkt prażenia, otrzymywany sposobem, w którym stosuje się wapno lub sodę. Obecność wapna nie szkodzi zupełnie redukcji, ani późniejszemu stosowaniu produktu reakcji.

W tym przypadku korzystnym jest zamienić w odpowiedni sposób wapno w węglan wapnia i zapobiec jego alkalicznemu działaniu na dwuchromian.

Proces według wynalazku można również wykonać w następujący sposób. Utlenianie rudy przeprowadza się połowicznie.

Następnie ługuje się chromian z wypraznionego produktu, a pozostałość poddaje się ponownemu utlenianiu aż do całkowitego wyczerpania. Ostateczny produkt redukuje się w znany sposób, usuwa się z niego potasowce i poddaje wraz z wyługowanym chromianem utlenianiu pod ciśnieniem. W ten sposób przeprowadza się utlenianie aż do wyczerpania bez strat stosowanego nadmiaru potasowców, które się następnie regeneruje.

Z powyższego wynika, że niniejszy sposób jest nadzwyczaj wielostronny i pozwala stosować korzystnie rozmaite środki w zależności od warunków.

Unika się również strat potasowców i drogich kwasów, przez co koszt otrzymywania jest oczywiście bardzo zmniejszony.

Sposób otrzymywania chromianu nie wpływa zupełnie na bieg niniejszego sposobu, przyczem można stosować nadmiar potasowców żrących lub węglanów albo też węglany potasowców w obecności wapniowców. Również obojętny jest sposób redukcji drugiej części chromianu. Ważną jest natomiast zawartość chromianu, trójwartościowego chromu lub wolnych potasowców, przyczem zawartość trójwartościowego chromu należy ustalić zupełnie dokładnie. Trójwartościowy chrom można dowolnie zastąpić chromem metalicznym, jego stopami lub zawierającymi go mieszaninami.

Według wynalazku obojętny chromian przemienia się w chromian kwaśny w ten sposób, że nie usuwa się równoważnika potasowców pod postacią bezwartościowego produktu, lecz łączy się go korzystnie z innym równoważnikiem chromu.

Przykład 1. a) 300 części rudy chromowej, zawierającej 50% Cr_2O_3 , 320 części stopionej sody żrącej, 100 — 200 części tlenku żelaza lub pozostałości prażenia miesza się dokładnie i poddaje utleniającemu prażeniu w ciągu 6 — 8 godzin w temperaturze 450 — 500°C, przyczem wydajność tego utleniania wynosi 90 — 95%.

b) 3 części wagowe otrzymanego produktu prażenia ogrzewa się w autoklawie z około 8 — 10 częściami wody w ciągu 12 godzin w temperaturze około 300°C. Ciśnienie około 100 kg utrzymuje się zapomocą wodoru.

Po dokonaniu tej operacji filtruje się i ługuje produkt celem oddzielenia produktu zawierającego wodorotlenek chromu od sody żrącej, którą po odpowiednim stężeniu nawraca się do procesu.

c) Następnie produkt procesu ogrzewa się w autoklawie w ciągu 4 — 8 godzin w temperaturze 250 — 300°C z jedną częścią prażonki chromianowej, otrzymanej według a), i około 15 częściami wody, przyczem ciśnienie, wynoszące około 100 kg, reguluje się zapomocą tłoczenia tlenu i powietrza przez aparat. Po ukończeniu utleniania oddziela się dwuchromian sodowy od pozostałości przez filtrowanie i traktuje w znany sposób. Otrzymywany dwuchromian jest czysty i nie zawiera tlenku glinowego.

Przykład 2. 300 części rudy chromowej zawierającej 50% Cr_2O_3 , 220 części węglanu sodowego, 120 części wodorotlenku wapniowego, 150 części tlenku żelazowego miesza się dokładnie w postaci subtelnie sproszkowanej i poddaje utleniającemu prażeniu w temperaturze 900 — 950°C. Wydajność utleniania wynosi powyżej 95%.

Otrzymaną prażonkę ogrzewa się w autoklawie w ciągu 6 — 8 godzin w 280 — 300°C z 175 częściami stopu żelazo-chromowego, zawierającego 60% Cr i 10,5% C, i 1000 częściami wody, przyczem ciśnienie około 100 kg reguluje się zapomocą tlenu.

Po utlenieniu filtruje się celem oddzielenia roztworu dwuchromianu od osadu i traktuje następnie w znany sposób.

W tym przypadku kwas węglowy, wytworzony przez utlenienie zawartego w surowcu węgla, zostaje związany wapnem.

Utlenianie pod ciśnieniem zachodzi również korzystnie zapomocą przetłaczanego

przez aparat powietrza. W tym przypadku kwas węglowy usuwa się stale wraz z powietrzem, które uchodzi z aparatury bogatsze w azot. Z tego powodu wapno należy przemienić w węglan pod koniec zabiegu, przepuszczając przez aparat kwas węglowy, i następnie rozłożyć utworzony węglan wapnia.

Przykład 3. 300 części rudy chromowej zawierającej 50% Cr_2O_3 , 220 części węglanu sodowego, 200 — 300 części wodorotlenku wapniowego poddaje się rozkładowi utleniającemu w temperaturze 900 — 950°C. Połowę wyprażonego produktu łąguje się wodą aż do wyczerpania i reguluje się tak łągowanie, aby otrzymane łągi chromianowe posiadały około 10 — 15% Cr.

Następnie drugą połowę traktuje się w piecu w temperaturze 400 — 600°C w atmosferze redukującej, przez co chromian potasowców przemienia się w chromin. Jeśli gaz redukujący zawiera również kwas węglowy, to wówczas wszystkie alkalja, jak również wapno, przemieniają się w węglany. Po oziębieniu produkt redukcji wyługowuje się wodą, filtruje, ogrzewa w autoklawie w ciągu 6 — 8 godzin w temperaturze 280 — 300°C w obecności łągów chromowych, otrzymanych jak powyżej, a ciśnienie około 100 kg reguluje się zapomocą tlenu lub powietrza.

Po ukończeniu utleniania filtruje się, by oddzielić dwuchromian sodowy od pozostałości, i traktuje w znany sposób. Alkalja otrzymywane przy łągowaniu produktu nawraca się do procesu redukcji.

Jeśli redukcję uskutecznia się jedynie zapomocą wodoru, wówczas otrzymuje się wolną sodę kaustyczną.

W tym przypadku należy materiał po-traktować kwasem węglowym przed lub po utlenianiu, by wolny łąg przemienić w węglan.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania dwuchromianów, znamienny tem, że jednochromiany, względnie całkowicie lub częściowo rozłożone produkty reakcji, otrzymywane przez alkalicznie utleniającą obróbkę rudy chromowej lub materiałów zawierających chrom, traktuje się, najodpowiedniej w fazie wodnej i przy ogrzewaniu, gazami zawierającymi tlen lub środkami utleniającymi, ewentualnie pod ciśnieniem, w obecności produktów reakcji otrzymanych przez redukującą obróbkę rozłożonego materiału, względnie również w obecności metalicznego chromu lub chrom zawierających materiałów, z tym warunkiem, że potrzebny do utworzenia dwuchromianów stechiometryczny stosunek osiąga się przez znaną wstępną obróbkę otrzymanych przez redukcję produktów.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że przy użyciu materiałów rozkładających, zawierających wapniowce, neutralizuje się, względnie wydziela z nich wapniowce przed utleniającem traktowaniem ich na drodze chemicznej lub fizycznej, podczas niego lub po niem.

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