

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Razred 12 (3)

Izdan 1 avgusta 1932.

PATENTNI SPIS ŠT. 9069

**Bozel-Malétra Sociéte Industrielle de Produits Chimiques,
Paris, Francija.**

Postopek za izdelovanje bikromatcv.

Prijava z dne 21. maja 1931.

Velja od 1. septembra 1931.

Zahtevana prvenstvena pravica z dne 14. avgusta 1930. (Francija).

Bikromati, zlasti natrijev bikromat se tehniško izdelujejo na ta način, da se alkalni kromati, kateri se dobijo potem oksidirajočega razklepa kromove rude v prisotnosti alkalijev ali alkalnih karbonatov, obdelujejo z žvepleno kislino oz. tudi bisulfatom, s čimer se odvzame en ekvivalent alkalija neutralnemu kromatu in se odloči v obliki alkalnega sulfata. Ako se proizvaja natrijev bikromat, potem to pomenja zelo znatno izgubo alkalija, ker se natrijev sulfat ne more več voditi nazaj v procesa. Ker vsebuje vedno še male množine kromata, katere dajejo sulfatu slab izgled, se povečini kot neprijeten stranski produkt brez vrednosti odvaža na odval.

Ponovno tudi predlagana pot, da naj se presnova neutralnega kromata v bikromat vrši s pomočjo ogljikove kisline svrho odločiive polovice alkalija v obliki natrijevega bikarbonata, se je izjalovila dosedaj vsled težkoč, katere nasprotujejo izvedbi te presnove s kolikor toliko zadovoljivim splenom. Potrebni so zelo visoki tlaki ogljikove kisline, da se premakne ravnotežje v prid tvorbi bikarbonata in s tem se ekonomičnost tega postopka močno ogroža.

Druga pot je tudi preko kalcijevega kromata, kateri se dobiva potem oksidirajočega razklepa kromove rude z apnom pri zelo visoki temperaturi. V tem slučaju se mora odvečno apno neutralizirati in kalcijev kromat presnoviti z natrijevim bisulfatom; potrebne so torej zelo znatne

množine bisulfata. Bisulfat pa je postal, odkar se izdeluje solitrova kislina iz amonijaka, vedno redkejši odpadni produkt, tako da je postopek s kalcijevim kromatom resno ogrožen.

Ako bi se hotelo vsled pomanjkanja bisulfata uporabljati žvepleno kislino, potem postopek ne bi bil več ekonomski vsled visokih stroškov za kislino.

Kakor smo našli, pa se more izogniti tem težkočam na ta način, da se alkalni kromat kakršnekoli provenijence pod tlakom obdelujejo v vodeni fazi s kisik vsebujočimi plini z ekvivalentno množino kromovega hidroksida, hidrata kromovega hidroksida, kromovega oksida ali tudi kovinskega kroma, ali zlitin oz. krom vsebujočih zmesi pri temperaturi nad 100°C.

Nikakor pa ni potrebno, da se nahaja kromat v čistem stanju, temveč (in baš v tem leži velika prednost izumu) zadošča, da se uporablja na znani način izdelana friga kromove rude s čimer se morejo prihraniti stroški ekstrakcije.

Pred nadaljno predelavo kromatove frige na bikromat se določi vsebina kromata v danem slučaju tudi vsebina prostega alkalija in se odgovarjajoče odmeri dodatek trovalentnega, kisik vsebujočega kroma. Namesto trovalentnega, kisik vsebujočega kroma se morejo dodati tudi kromova kovina ali njene zlitine, kakor ferokrom.

Zmes se sedaj v vodeni fazi s kisik vsebujočimi plini pod tlakom segreva na

temperature nad 100°C , smotreno na 250 do 300°C , a čimer se ves dodani krom prevede v bikromat. Alkali se s tem popolnoma izkoristi in prihranjeni stroški za žvepleno kislino ali bisulfat.

Kisik vsebujoči, trovalentni krom v obliki kromovega hidroksida, hidrata kromovega hidroksida oz. kromovega oksida se more proizvajati po po sebi znanih postopkih in je tudi v tem slučaju popolnoma nepotrebno, da se isti pred nadaljno predelavo izolira v čistem stanju. Ako se dobiva na primer potom redukcije kromatove frige, tedaj se tej po redukciji odtegne s pomočjo vode vsebina alkalija in se ostalina vodi k oksidacijskemu procesu. Če je tudi mogoče prvesti reducirano frigo v prisotnosti ekvivalentne množine alkalija potom oksidacije pod tlakom direktno v bikromat, pa je vendar daleko bolj ekonomsko izvajati oksidacijo v prisotnosti kromata ali kromatove frige, ker se s tem prihrani na stroških za redukcijo. Kakor je bilo že omenjeno, se more namesto trovalentnega, kisik vsebujočega kroma podvreči oksidaciji pod tlakom v vodeni fazi tudi kromovo kovino, njene zlitine ali zmesi, kakor na primer ferokrom, v prisotnosti kromata ali kromatove frige.

Ta postopek je zelo enostaven in ekonomski vsled tega, ker se more izvesti razklep kromove rude brez škode tudi z znatnim prebitkom alkalija, ker se slednji zopet dovaja nazaj ferokromu pri oksidaciji pod tlakom.

Nadalje bodi omenjeno, da izvedba postopka nikakor ni vezana na odsotnost apna; vsled tega je, brez nadaljnega mogoče uporabljati pražilni produkt, kakor se dobi po postopku z apnom in sodo. Tudi pri redukciji in naknadni uporabi redukcijskega produkta ne moti vsebina apna.

V takem slučaju je koristno, da se apno na primeren način prevede v kalcijev karbonat in da se njegov alkalni učinek na pram bikromatu izključi.

Postopek se more zelo prednostno izvršiti na primer tudi na ta način, da se najprej razkrene v oksidirajoči fazi samo do polovice, nato odyzame pražilni tvarini kromat potom izluženja in se ostalina podvrže ponovni izčrpní oksidaciji. Nazadnje dobljena pražilna tvarina se na znan način reducira, oprosti od alkalija in se skupaj z izluženim kromatom podvrže oksidaciji pod tlakom. Na ta način je tudi omogočena izvedba izčrpné oksidacije brez izgub alkalija s prebitkom alkalija, ki se zopet pridobiva.

Iz gornjega opisa je razvidno, da imamo pri predmetnem izumu opravka z nepričakovano elastično izdelovalno metodo, ka-

tera omogoča, da se z ozirom na razmere dela pod najugodnejšimi pogoji.

Ekonomski je predmetni postopek označen s tem, da so poprečne izgube alkalija in visoki stroški za kisline, s čimer se seveda doseže znatno zmanjšanje produkcijskih stroškov.

Za izvedbo postopka je vseeno na kakšen način se izdeluje kromat, in se more uporabljati jedki alkali v prebitku ali alkalni karbonat ali alkalni karbonat v prisotnosti zemnih alkalijev. Indiferanten je tudi način, kako se izvede redukcija drugega dela kromata. Bistveno je, da je razmerje kromat: trovalentni krom oziroma prosti alkali: trovalentni krom pravilno urejeno, pri čemer se more po želji namesto trovalentnega kroma uporabljati tudi kovinski krom oz. njegove zlitine ali zmesi.

Glasom predmetnega izuma se torej posreči rešitev vprašanja presnove neutralnega kromata v kisli kromat na ta način, da se en ekvivalent alkalija, namesto da se s stroški odločuje kot produkt brez vrednosti, koristno dovaja k nadaljnemu ekvivalentu kroma.

Izvedbeni primeri:

1.

a) 300 delov kromove rude s 50% vsebine Cr_2O_3

320 delov staljenega jedkega natrona
100—200 delov železovega oksida ali pražilnih ostalin se intenzivno premeša in ca 6—8 ur pri 450 — 500°C oksidirajoče praži. Doseže se 90 — 95% -ni razklep.

b) 3 težinski deli pražilne tvarine se v avtoklavu segrevajo s ca 8—10 deli vode približno 12 ur na 300°C ; tlak se drži na ca 100 kg z dodajanjem vodika.

Po končani redukciji se materijal, ki vsebuje hidrat kromovega oksida, odloči potom filtriranja in izpiranja od jedke lužnice, katéra gre po primérni koncentraciji zopet nazaj v obrat.

c) redukcijski produkt se sedaj z enim delom po a) dobljene kromatove frige in ca 15 deli vode segreva v avtoklavu 4—6 ur na 250 — 300°C , pri čemer se regulira tlak približno na 100 kg potom vprešanja kisika ali tudi zraka. Po končani oksidaciji se natrijev bikromat odloči od ostaline potom odfiltriranja in se predeluje na znan način. Dobljeni bikromat je čist in prost glinoprstine.

2.

300 delov kromove rude s 50% vsebine Cr_2O_3

220 delov sode

120 delov apnovega hidrata

150 delov železovega oksida

se v fino uprašenem stanju intenzivno premeša in pri 900—950°C oksidirajoče praži, pri čemer se doseže razklep od preko 95%.

Rezultirajoča friga se skupaj s

175 deli ferokroma, ki vsebuje 60% Cr in 10,5% C in s

1000 deli vode

v avtoklavu segreva približno 6—8 ur na 280—300°C, pri čemer se regulira tlak s kisikom na ca 100 kg.

Po končani oksidaciji se bikromatova raztopina odloči od ostaline potom filtriranja in se na znani način predeluje,

V predmetnem slučaju se ogljikova kislina, katera je nastala vsled oksidacije vsebine ogljika v masi, veže od istočasno prisotnega apna.

Oksidacija pod tlakom se more z istim uspehom vršiti tudi z vprešanjem zraka. V tem slučaju se ogljikova kislina kontinuirno odstranjuje z odhajajočim, na dušiku bogatejšim zrakom, in priporočljivo je, da se na koncu operacije apno polom vprešanja ogljikove kisline pretvarja v karbonat in da se razkrajaja tvorjeni kalcijev kromat.

3.

300 delov kromove rude s 50% vsebine Cr_2O_3

220 delov sode

200—300 delov apnovega hidrata

se oksidirajoče razkrene pri 900—950°C. Ena polovica pražilne tvarine se z vodo izčrpno izluži in kromatova lužnica regulira na ca 10—15%-no Cr vsebino.

Druga polovica se pri 400—600°C obdeluje v peči v reducirajoči atmosferi, s čimer se alkalijev kromat reducira v kromit. Ako pa se v reducirajočem plinu istotako nahaja zadosti ogljikove kisline, tedaj se ves alkali kakor tudi apno spremenita v karbonat. Reducijski produkt se po ohlajitvi izluži z vodo, se odfiltrira in v prisotnosti zgoraj dobljene kromatove lužnice

segreva v avtoklavu 6—8 ur na 280—300°C in se regulira tlak s kisikom oz. zrakom na ca 100 atm.

Po končani oksidaciji se natrijev bikromat odloči potom filtriranja od ostaline in se na znani način predeluje pri izluženju redukcijskega produkta dobljeni alkali gre nazaj v redukcijski obrat.

Ako se izvaja redukcija izključno z vodikom, se dobi prosti jedki natron.

V tem slučaju je priporočljivo, da se tvarina pred ali po oksidaciji obdeluje z ogljikovo kislino, v svrhu, da se pretvori jedko apno v karbonat.

Patentni zahtevi:

1. Postopek za izdelovanje bikromatov, označen s tem, da se neutralni kromati oz. tudi reakcijski produkti, ki so popolnoma ali deloma razklenjeni poim alkalične oksidirajoče obdelave kromove rude ali krom vsebujočih snovi, segrevajo v vodeni fazi pri temperaturah nad 100°C s kisikom ali kisik vsebujočimi plini pod tlakom, v prisotnosti kromovega oksida, ali hidratov kromovega oksida, oz. v prisotnosti redukcijskih produktov, kateri se dobijo potom reducirajoče obdelave razklenilne tvarine, oz. tudi v prisotnosti kovinskega kroma ali njegovih zlitin ali kovinski krom vsebujočih zmesi, s tem ukrepom, da se za tvorbo bikromata potrebno stehiometriško razmerje uravnava, v danem slučaju potom prikladne predhodne obdelave produktov, pobjenih z redukcijo.

2. Postopek po zahtevu 1, označen s tem, da se, ob uporabi razklenilnih produktov, ki vsebujejo zemni alkali, oz. njihovih redukcijskih produktov, neutralizira alkalično učinkovanje zemnega alkalija pred, med ali po oksidaciji pod tlakom na primeren način zlasti potom obdelave z ogljikovo kislino.

