

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Razred 12 (1)

Izdan 1 avgusta 1932.

PATENTNI SPIS ŠT. 9066

Bozel — Malétra Sociéte Industrielle de Produits Chimiques, Paris, Francija.

Postopek za izdelovanje kromatov in bikromatov.

Prijava z dne 7. maja 1931.

Velja od 1. septembra 1931.

Zahtevana prvenstvena pravica z dne 9. maja 1930. (Francija).

Kromati se v splošnem izdelujejo na ta način, da se kromove rude alkalično pražijo v peči pri visoki temperaturi.

Pri tem se postopa večinoma na ta način, da se zelo fino zmlata kromova ruda v zmesi s sodo, in apnom rozgreva v zračnem toku na približno 1000° in se izluženi monokromat prevede z žvepleno kislino v bikromat.

Druga pot je ta, da se ruda praži z večjo množino apna pri 1200—1300° C v cementni peči in da se zmes kalcijevega kromata in apna razstavi z natrijevim sulfatom.

Prvoimenovani postopek ima pa ta velik nedostatek, da se ne morejo preprečiti izgube alkalija vsled puhtenja. Poleg tega se pri naknadnem razkrajanju monokromata z žvepleno kislino izgubi en ekvivalent alkalija v obliki natrijevega sulfata, ki je brez vrednosti.

Postopek preko kalcijevega kromata je v toliko neekonomski, da se za razkrajanje na apnu bogatega kromatovega pražilnega produkta porabijo razmeroma velike množine natrijevega bisulfata. Natrijev bisulfat pa, odkar se izdeluje solitrova kislina po postopku Caro, poslaja vedno bolj redek produkt, kateri se ne more več dobiti v zadostni množini in po zmerni ceni. Vsled tega se zdi egrožen sam obstoj tega postopka.

Obema postopkoma skupen je veliki nedostatek, da se mora delati v peči in da so stroški, kateri so potrebni za

vzdrževanje peči, visoki. Oba postopka konsumirata velike množine apna, ki v izgotovljenem produktu ne pridejo več na spregled. Vsled tega tudi ni manjkalo predlogov, da naj se kromati izdelujejo iz kovinskega kroga oz. iz železo kromove zlitine, katera se tehniško proizvaja v velikem stilu.

Znano je, da se more dobiti alkalni kromat ako se obdeluje ferokrom s staljenim jedkim alkalijem. Drugi predlogi gredo za tem, da naj se ferokrom v prisotnosti alkalijev ali alkalnih soli elektrolitično oksidira v mono ali bikromat. Previsoki stroški za tok pa povzročijo, da je ta postopek neekonomski.

Vsled tega se je poskušalo oksidirati v kromat fino zmlate, krom-železove zlitine, vsebujoče mnogo ogljika v prisotnosti alkalnega karbonata in solitra kot oksidacijskega sredstva. Reakcija te termično zelo aktivne zmesi se uvede s pomočjo vžigala, nakar se vrši oksidacija brez zunanjega dovajanja toplote. Na koncu pa postane potrebno, da se dovaja zrak v staljeno maso oz. podpira nadaljna oksidacija s pomočjo električne energije.

Po nekem drugem predlogu se ferokrom prevede v kromat v prisotnosti alkalnega karbonata potom segrevanja nad 1000° C.

Vsi ti postopki, izhajajoči od ferokroma, pa so neekonomski in sicer vsled tega, ker je oksidacija elektrolitskim potom ali v prisotnosti oksidirajočih snovi, kakor solitra, preveč draga. Pri nazadnje omenje-

nem postopku nastanejo vsled znanega raztezanja pare natrijevega karbonata, izgube alkalija, katere se več ne morejo zamenariti. Razven tega imajo zgornji postopki, kateri izhajajo od ferokroma, z izjemo elektrolitičnega, ta skupen velik nedostatek, da vodijo samo do tvorbe monokromata in da se torej pri naknadni pretvorbi v bikromat s pomočjo žveplene kisline zopet izgubi en ekvivalent alkalija v obliki sulfata, ki je brez vrednosti.

Kakor pa se je našlo, se posreči oksidacija kovinskega kroma, njegovih zlitin ali krom vsebujočih zmesi na zelo enostaven in ekonomski način, ako se te snovi pod tlakom podvržejo mokremu alkaličnemu razklepu z oksidirajočimi sredstvi zlasti oksidirajočimi plini, pri čemer se more po želji dobiti, z ozirom na dodano množino alkalija, bodisi monokromat ali bikromat ali zmes mono- in bikromata. Ker pa se pri oksidaciji v bikromat tvori najprej monokromat, je jasno, da se more namesto alkalijev uporabljati tudi monokromat.

Oksidacija smotreno fino zmletega izhodnega materiala, bodosi čiste kromove kovine ali njo vsebujočih snovi, se izvrši zelo lahko in kvantitativno; zadostuje, da se dodajo snovi, katere naj se dovedejo v reakcijo, v stehiometriškem razmerju, pri čemer je soveda prednosno, da se uporablja mal prebitek alkalija ali kroma, ako se polega važnost na to, da se kvantitativno izkoristi bodisi dodani krom ali alkali.

Ako se dela n. pr. na bikromat, potem obstoja interes na tem, da se obstoječi alkali oz. monokromat izcrpno izkoristi, da se dobije raztopine bikromata, katere so proste monokromata. Vsled tega je priporočljivo uporabljati krom v malem pribitku. Nekoliko kroma vsebujoče ostaline pri alkaličnem oksidirajočem naknadnem obdelovanju oddajajo z lahkoto in kvantitativno svojo vsebino kroma. Alkalične krom vsebujoče lužnice se zopet izkoriščajo za nov razklep.

Bodi omenjeno, da se glede sposobnosti oksidacije zadržijo kromova kovina ali njene zlitine ali zmesi navidezno enako, pod pogojem, da se uporabljajo v primerno zdobljenem stanju, kar je sicer itak potrebno tudi pri kromovi rudi. Najcenejše na ogljiki bogate železo kromove zlitine pa se dafo ravno najlažje uprašiti. Ogljik, zlasti kemijsko vezani ogljik, je pri oksidacijskem procesu istotako prizadet in se zopet pojavlja v obliki ogljikove kisline; vsled tega more biti priporočljivo med procesom to kislino odstraniti ali kemijsko vezati, da se v aparaturi po nepotrebnem ne poveča tlak.

Kot alkalična sredstva se morejo uporabljati kaustični alkaliji, alkalni karbonati, bikarbonati, monokromati ali tudi zemno-alkalne kovine ali njih zmesi, pri čemer je treba pripomniti, da so zemno-alkalne kovine manj sposobne za tvorbo bikromata. Smotreno se uporabljajo v vodeni raztopini ali suspenziji.

Tvoritev monokromata poteka v splošnem zelo lahko in hitro in sicer pri razmeroma nizkih temperaturah, medtem ko je za tvorbo bikromata priporočljivo zvišati temperaturo na preko 200', ako se oksidira z zrakom, in pri približno 250—300°C je hitrost reakcije tako velike, da vodi oksidacija tekom par ur do kvantitativne tvorbe bikromata.

Kot oksidacijska sredstva se prednostno uporabljajo kisik, kisik vsebujoči ali oksidirajoči plini.

Za izvedbo postopka zadostuje, da se vodena alkalna kromova suspenzija razgreje pod tlakom na primerno temperaturo in tlak in se oksidirajoči plin pred ali med operacijo vpreša. Čim višje se drži temperatura, tem hitrejšje se vrši oksidacija. Zdi se, da vladajoči parcijalni tlak oksidacijskega sredstva pri oksidaciji igra manjšo vlogo kakor faktor temperature. Smotreno je, da se nastajajoča ogljikova kislina odvaja ali kemijsko veže, n. pr. z dodatkom nekoliko apna (pri delovanju v stoječi atmosferi), da se izključi parcijalni tlak ogljikove kisline.

Primer 1:

82.5 delov ferokroma s 63% Cr in 2—4% C se v dobro uprašenem stanju, da se olajša razklep, pomeša z 210—220 deli 40%-nega natronluga in se v mešalnem avtoklavu nekoliko ur segreva pri 150—250° C v prisotnosti kisika ali zraka. Po ohladitvi se kromatova lužnica potom filtriranja odloči od netopljivega dela (ki je v glavnem železov oksid) in se na znani način predeluje v kromat ali bikromat.

Primer 2:

80 kg ferokroma z 68.2% Cr in 8—10% C se v dobro uprašenem stanju in v prisotnosti od 100 kg 40%-nega natronluga in 900 kg vode segreva v mešalnem avtoklavu približno 6 ur na 250—300° in se skozi vodi kisik ali zrak. Po ohladitvi se bikromatova lužnica potom filtriranja odloči od ostaline in se na znani način predeluje.

Splen z ozirom na alkali je praktično kvantitativen. Ostaline, ki vsebujejo nekoliko kroma gredo nazaj obrat.

Primer 3:

54.5 delov kromovega praška s 95—96% Cr

se z 210—220 deli 4%-nega natronluga in približno 200 deli vode 4—6 ur s kisikom ali zrakom segreva v mešalnem avtoklavu pod pritiskom na 150—250°. Po ohladitvi se kromatova lužnica odfiltrira od ostaline, katera obstoja iz grafita ali drugih onečištin, in se na znani način predeluje. Splen je praktično kvantitativen.

Primer 4:

7.170 kg ferokroma z 72.5% Cr in 6—8% C se v dobro uprašenem stanju s 100 litri natronluga segreva pod pritiskom v mešalnem avtoklavu 4—6 ur s kisikom ali zrakom na 200—280°.

Po ohladitvi se razredčena bikromatova lužnica odloči od ostaline in predeluje.

Namesto jedkega natrona se more uporabljati tudi raztopina monokromata v ekvivalentni množini. Splen znaša približno 95%.

Primer 5:

152.5 delov ferokroma z 68.2% Cr in 8—10% C se v dobro uprašenem stanju s 125 deli 95—98%-nega kalcijevega oksida ali boljše z ekvivalentno množino apnovega hidrata in približno 400 deli vode segreva ca. 5—6 ur v prisotnosti kisika na 150—250° C. Po ohladitvi se dobi poleg nekoliko raztopljenega kromata glavni del produkta v ostalini poleg nekoliko železovega oksida in nekoliko grafita.

V zgornjih primerih navedeni pogoji mo-

rejo seveda variirali znotraj širokih meja, kar je odvisno od narave sirovine, ki naj se predeluje; bistveno je, da se vrši razklep v vodeni fazi in da se temperatura in tlak smotreno volita tako, da je hitrost reakcije praktično uporabljiva.

Četudi je višja koncentracija alkalija korisna za reakcijo, se vendar vrši oksidacija tudi v zelo razredčenih raztopinah na zelo zadovoljiv način, kakor je to razvidno iz primera 4),

Pri oksidaciji tvoreča se ogljikova kislina se more odstraniti na primeren način. Ta ukrep je zlasti priporočljiv, ako se dela z alkalnimi karbonati.

Ako se oksidira s pomočjo zračnega toka, se tudi ogljikova kislina avtomatično odstranjuje.

Za oksidacijo v vodeni fazi se morejo seveda uporabljati tudi druga primerna oksidacijska sredstva, katera učinkujejo v prisotnosti alkalijev, kakor na primer ogljikov superoksid, ozoniziran kisik ali zrak, halogeni, fericianure ali pod., čeprav sta kisik ali zrak najbolj ekonomska.

Patentni zahtev:

Postopek za izdelovanje kromatov in bikromatov potom alkalične oksidacije kovinskega kroma ali kovinski krom vsebujočih snovi, označen z mokrim razklepom, v danem slučaju v toploti in pod tlakom.

