



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



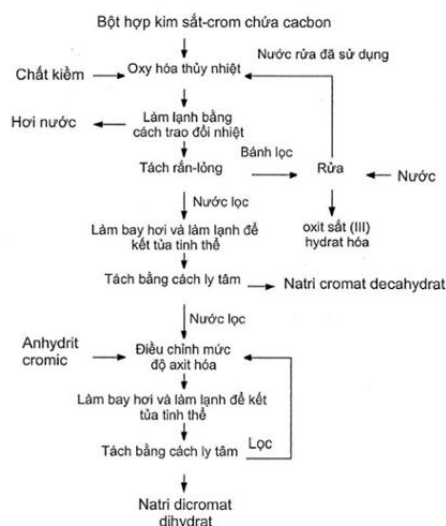
1-0023589

(51)⁷ C22B 34/32; C01G 37/14; C01G 49/02 (13) B

- (21) 1-2013-01677 (22) 02/11/2010
(86) PCT/CN2010/078336 02/11/2010 (87) WO2012/058801A1 31/08/2012
(30) PCT/CN2010/078336 02/11/2010 EP
(45) 27/04/2020 385 (43) 25/10/2013 307A
(73) TIANJIN PASSION SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD. (CN)
Southern Side of Yangshi Road, East to Xiaowang Village, Chenzui, Wuqing
District, Tianjin 301741, China
(72) JI, Zhu (CN); WANG, Jinsong (CN); ZHANG, Zhong (CN); YANG, Yuqing (CN);
WANG, Aishan (CN); SONG, Weiguo (CN); YIN, Xinjian (CN); WEI, Qingting (CN);
RU, Hongwei (CN); ZHANG, Wenwen (CN); MEI, Haijun (CN)
(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ Thảo Thọ Quyền (INVENCO.,LTD)

(54) PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ DICROMAT KIM LOẠI KIỀM TỪ HỢP KIM SẮT-CROM CHỨA CACBON BẰNG CÁCH OXY HÓA THỦY NHIỆT

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế dicromat kim loại kiềm từ hợp kim sắt-crom chứa cacbon bằng cách oxy hóa thủy nhiệt. Phương pháp này bao gồm các bước: điều chế chất lỏng phản ứng ban đầu bằng cách trộn hợp kim sắt-crom chứa cacbon với kiềm và nước, và điều chỉnh lượng bổ sung thực tế của kiềm thấp hơn lượng cần thiết theo lý thuyết; bổ sung chất lỏng phản ứng ban đầu vào bình phản ứng, nạp khí oxy hóa vào bình phản ứng, và để phản ứng xảy ra trong khoảng thời gian từ 0,5 đến 3 giờ ở nhiệt độ 150°C đến 370°C và áp suất từ 2 MPa đến 24 MPa; tách rắn-lỏng, làm lạnh dịch lọc thu được tới nhiệt độ từ -12°C đến -20°C để kết tủa tinh thể, và tách bằng cách ly tâm để thu được dung dịch dicromat kim loại kiềm; bổ sung CrO₃ vào dung dịch dicromat kim loại kiềm cho đến khi mức độ axit hóa đạt tới mức bằng hoặc lớn hơn 100%, cô đặc dung dịch bằng cách làm bay hơi, và làm lạnh dung dịch để kết tủa tinh thể để thu được dicromat kim loại kiềm. Phương pháp này đơn giản, dễ kiểm soát và có thể trực tiếp tạo ra natri dicromat trong điều kiện thủy nhiệt.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực công nghệ hóa học liên quan đến crom, và cụ thể là đề cập đến phương pháp điều chế dicromat kim loại kiềm từ hợp kim sắt-crom chứa cacbon bằng cách oxy hóa thủy nhiệt, trong đó dicromat kim loại kiềm được điều chế từ hợp kim sắt-crom chứa cacbon bằng cách sử dụng kiềm và khí oxy trong điều kiện thủy nhiệt, với sản phẩm phụ là sắt (III) oxit và cromat kim loại kiềm.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Muối của axit dicromic, như dicromat kim loại kiềm, cụ thể là natri dicromat và kali dicromat, là nguyên liệu cơ bản quan trọng trong công nghệ hóa học vô cơ, và đã được sử dụng rộng rãi trong các lĩnh vực công nghệ hóa học, luyện kim, chất màu, thuộc da, thuốc nhuộm và sơn hoàn thiện, mạ điện, dược phẩm, v.v..

Để điều chế dicromat, ba phương pháp chính đã được sử dụng trong công nghiệp. Ví dụ, để điều chế natri dicromat, tất cả các phương pháp này đều sử dụng dung dịch natri cromat làm nguyên liệu đầu. Ở hầu hết các nước, kể cả Trung Quốc, phương pháp dùng axit sulfuric được sử dụng, trong đó dung dịch natri cromat được axit hóa bằng axit sulfuric, như được thể hiện trong phương trình phản ứng: $2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, tiếp đó cô đặc bằng cách làm bay hơi để kết tủa tinh thể natri sulfat, tinh thể này được lọc, và dịch lọc được cô đặc tiếp bằng cách làm bay hơi, và tiếp đó làm lạnh để kết tủa tinh thể, để thu được sản phẩm natri dicromat dihydrat. Nhà máy sản xuất cromat của Bayer AG (Đức) và của Corpus Christi, Texas, Mỹ (cả hai nhà máy này đã lần lượt đóng cửa) đã từng sản xuất natri dicromat bằng phương pháp điện phân, trong đó dung dịch natri cromat được cấp vào khoang anot của bể điện phân có hai khoang được ngăn bằng màng trao đổi ion, tiếp đó điện phân thành natri dicromat dưới tác dụng của dòng điện một chiều, và chất lỏng trong khoang anot được thu hồi và làm bay hơi để kết tủa tinh thể để thu được natri dicromat dihydrat. Gần đây, phương pháp tương tự của Qinghai Institute of Salt Lakes cũng được công bố (xem CN101481802A). Một nhà máy sản xuất cromat mới được Bayer AG (Đức) xây dựng ở Newcastle, Nam Phi, sử dụng phương pháp cacbonat hóa, trong đó dung dịch

natri cromat được cacbonat hóa bằng cacbon dioxit gia áp trong cột cacbonat hóa, như được thể hiện trong phương trình phản ứng: $2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{NaHCO}_3$, phần lớn natri bicacbonat được kết tủa dưới dạng tinh thể do nó có độ tan thấp, và sau đó được lọc ở nhiệt độ giảm với áp suất riêng phần của cacbon dioxit được duy trì, và dung dịch natri dicromat thu được được điều chỉnh mức độ axit hóa, và sau đó làm bay hơi để kết tủa tinh thể để thu được natri dicromat dihydrat (xem các kỹ thuật liên quan trong US 5250274 công bố năm 1993).

Trong số các phương pháp trên đây để điều chế dicromat, phương pháp sử dụng axit sulfuric và phương pháp cacbonat hóa lần lượt tạo ra sản phẩm phụ Na_2SO_4 và NaHCO_3 , điều này dẫn đến hiệu quả kinh tế thấp; và phương pháp điện phân có mức tiêu thụ điện cao, và do vậy vẫn cần được cải tiến.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Dựa trên tình trạng kỹ thuật hiện nay của công nghệ sản xuất dicromat, sáng chế đề xuất phương pháp điều chế dicromat kim loại kiềm từ nguyên liệu đầu là hợp kim sắt-crom chứa cacbon, trong đó dicromat kim loại kiềm được điều chế trực tiếp từ hợp kim sắt-crom chứa cacbon trong điều kiện thủy nhiệt bằng cách sử dụng kiềm và khí oxy trong điều kiện thủy nhiệt và kiểm soát điều kiện phản ứng trong quá trình, trong khi sắt (III) oxit và cromat kim loại kiềm có thể được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ.

Sáng chế đề xuất phương pháp điều chế dicromat kim loại kiềm từ nguyên liệu đầu là hợp kim sắt-crom chứa cacbon, và phương pháp này là phương pháp thủy nhiệt và chủ yếu bao gồm các bước:

(1) điều chế chất lỏng phản ứng ban đầu từ nguyên liệu hợp kim sắt-crom chứa cacbon cùng với kiềm và nước, trong đó tỷ lệ lượng bổ sung thực tế với lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm được điều chỉnh nhỏ hơn tỷ lệ cần thiết theo lý thuyết;

(2) bổ sung chất lỏng phản ứng ban đầu thu được ở bước (1) vào bình phản ứng, nạp khí oxy hóa vào bình phản ứng, và để phản ứng xảy ra trong khoảng thời gian từ 0,5 đến 3 giờ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150°C đến 370°C và áp suất từ 2 MPa đến 24 MPa; trong đó CO_2 được tạo ra trong quá trình phản ứng có chức năng xúc tác để hướng phản ứng theo chiều tạo ra dung dịch hỗn hợp của cromat kim loại kiềm và dicromat kim loại kiềm với lượng dicromat kim loại kiềm là chủ yếu; và

(3) tách rắn-lỏng sản phẩm thu được từ phản ứng ở bước (2), làm lạnh dịch lọc thu được tới nhiệt độ nằm trong khoảng từ -12°C đến -20°C để kết tủa tinh thể, và tách dung dịch ra khỏi tinh thể này, dung dịch được tách là dung dịch dicromat kim loại kiềm.

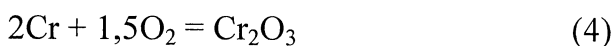
Theo một phương án cụ thể của sáng chế, dung dịch dicromat kim loại kiềm thu được bằng phương pháp nêu trên có thể được bán ngay dưới dạng dung dịch giàu dicromat kim loại kiềm (mức độ axit hóa của dicromat kim loại kiềm bằng hoặc lớn hơn 97%), hoặc có thể được xử lý tiếp thành sản phẩm dicromat kim loại kiềm dạng rắn bằng bước dưới đây:

(4) bổ sung CrO_3 vào dung dịch dicromat kim loại kiềm thu được ở bước (3) cho đến khi mức độ axit hóa đạt tới mức bằng hoặc lớn hơn 100%, cô đặc dung dịch bằng cách làm bay hơi, và làm lạnh dung dịch này để kết tủa tinh thể để thu được sản phẩm dicromat kim loại kiềm dạng rắn.

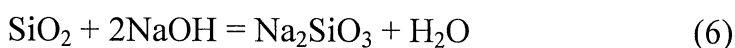
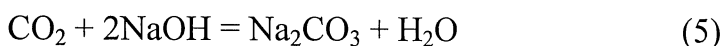
Theo sáng chế, dicromat kim loại kiềm được tạo ra trong quá trình oxy hóa thủy nhiệt hợp kim sắt-crom chứa cacbon, và không sử dụng chất axit hóa hoặc phương pháp thủy phân. So với ba phương pháp đã biết nêu trên, phương pháp theo sáng chế đơn giản và có chi phí sản xuất thấp.

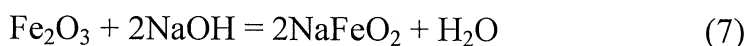
Dưới đây, nguyên lý của phương pháp theo sáng chế sẽ được mô tả với natri dicromat làm ví dụ.

Hợp kim sắt-crom chứa cacbon, hợp kim sắt-crom chứa một lượng nhỏ C và Si, là nguyên liệu quan trọng để điều chế hợp kim chứa crom, đặc biệt là thép không gỉ. Nếu bột hợp kim sắt-crom chứa cacbon được tạo huyền phù trong dung dịch natri hydroxit trong điều kiện thủy nhiệt, khí oxy có thể oxy hóa các nguyên tố Cr, Fe, C và Si trong hợp kim để tạo ra các oxit tương ứng qua các phản ứng dưới đây:

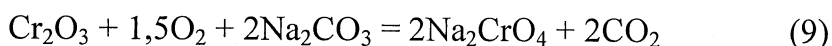
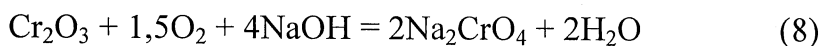


CO_2 , SiO_2 và Fe_2O_3 tạo ra sẽ phản ứng tiếp với natri hydroxit dưới nhiệt độ cao và áp suất cao để tạo ra các muối natri tương ứng như được thể hiện dưới đây:



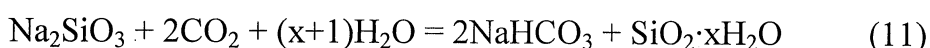
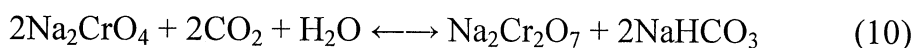


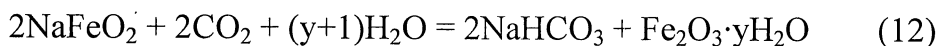
Mặc dù không thể loại trừ khả năng Cr_2O_3 được chuyển hóa một phần thành NaCrO_2 , cả Cr_2O_3 và NaCrO_2 sẽ được oxy hóa tiếp trong điều kiện kiềm với sự có mặt của oxy và natri hydroxit, natri cacbonat để tạo ra natri cromat, như được thể hiện dưới đây (loại trừ sự tạo ra và oxy hóa NaCrO_2):



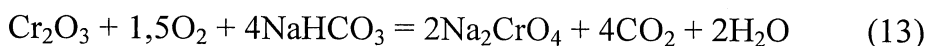
Trong quá trình nghiên cứu, tác giả sáng chế đã bất ngờ phát hiện được rằng trong quá trình oxy hóa thủy nhiệt hợp kim sắt-crom chứa cacbon, cacbon dioxit (CO_2) có tác dụng như chất xúc tác, chất này có thể axit hóa natri cromat thành natri dicromat (phương trình phản ứng (10)), và natri bicacbonat tạo ra có thể oxy hóa tiếp Cr_2O_3 thành Na_2CrO_4 (phương trình phản ứng (13)) và giải phóng cacbon dioxit để axit hóa tiếp natri cromat, nhờ đó không chỉ làm cho tỷ lệ oxy hóa crom lớn hơn tỷ lệ lượng bổ sung với lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm (tức là, tỷ lệ sử dụng kiềm lớn hơn 100%), mà còn tạo ra dung dịch natri cromat-natri dicromat có mức độ axit hóa lớn hơn 50% hoặc thậm chí bằng 80%, từ đó mỗi sản phẩm natri cromat và natri dicromat dihydrat có thể được điều chế bằng phương pháp tách đơn giản. Do trong quy trình này, CO_2 chỉ xúc tiến các phản ứng theo phương trình (10) và (13) giống như chất xúc tác mà không bị mất đi, theo sáng chế tác dụng của CO_2 làm axit hóa natri cromat thành natri dicromat và đến lượt mình cho phép oxy hóa tiếp Cr_2O_3 thành Na_2CrO_4 được gọi đơn giản là “chức năng xúc tác của CO_2 ”.

Trong nồi hấp kín ở nhiệt độ khoảng 300°C , cacbon dioxit tạo ra từ quá trình oxy hóa hợp kim sắt-crom chứa cacbon thường có áp suất riêng phần P_{CO_2} bằng khoảng 2 ± 1 MPa, và có thể gây axit hóa như được thể hiện trong các phương trình phản ứng (10)-(12) trong điều kiện thích hợp, nó không chỉ tạo ra NaHCO_3 (natri bicacbonat, còn được gọi là soda nung) mà còn axit hóa riêng natri cromat thành natri dicromat, axit hóa và polyme hóa natri silicat thành silic oxit hydrat hóa $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ có kích thước lớn có thể lọc dễ dàng (nhờ đó, cho phép thu được dung dịch natri cromat và natri dicromat có độ tinh khiết cao, hầu như không chứa silic), và cho phép thủy phân natri ferit thành sắt (III) oxit hydrat hóa có diện tích bề mặt riêng cao.

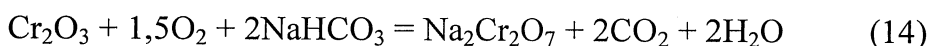




Nếu tỷ lệ lượng bổ sung với lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm thấp hơn tỷ lệ cần thiết theo lý thuyết của kiềm trong các phương trình phản ứng (8) và (9), NaHCO_3 tạo ra trong các phương trình phản ứng (10)-(12) cho phép oxy hóa kiềm như natri hydroxit, và cùng với khí oxy, sẽ oxy hóa Cr_2O_3 chưa oxy hóa thành Na_2CrO_4 như được thể hiện dưới đây.



Các phương trình (10) và (13) được kết hợp để thu được phương trình sau:



Phản ứng (10) là phản ứng thuận nghịch. Nếu áp suất trong nồi hấp giảm đi (nồi hấp được giảm áp và thổi khí), natri dicromat axit sẽ phân hủy natri bicacbonat kiềm (còn được gọi là soda nung) và được chuyển hóa lại thành natri cromat và giải phóng cacbon dioxit. Nếu áp suất trong nồi hấp không thay đổi, do nhiệt độ ở mức cao khoảng 300°C , sự tạo ra liên tục natri bicacbonat chắc chắn sẽ ngăn phản ứng theo phương trình phản ứng (10) xảy ra theo chiều về bên phải. Để thúc đẩy phản ứng theo phương trình phản ứng (10) xảy ra liên tục về bên phải để tạo ra nhiều natri dicromat hơn, natri bicacbonat tạo ra phải được lấy ra khỏi hệ phản ứng. Tuy nhiên, nếu phản ứng tiếp tục xảy ra trong nồi hấp, việc lọc tinh thể natri bicacbonat bằng cách làm lạnh trong quá trình như trong quy trình sản xuất natri dicromat bằng phương pháp cacbonat hóa trên quy mô công nghiệp hiện nay là không thích hợp. Phương pháp được ưu tiên theo sáng chế bao gồm việc giảm tỷ lệ của lượng bổ sung ban đầu với lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm để natri bicacbonat tạo ra từ quá trình axit hóa có thể tác dụng như nguồn kiềm để thay thế một phần natri hydroxit được dự định bổ sung ban đầu; và để tăng áp suất riêng phần của oxy và kéo dài một cách thích hợp thời gian duy trì nhiệt độ để natri bicacbonat có thể cho phép oxy hóa tiếp Cr_2O_3 chưa oxy hóa thành $\text{Na}_2\text{CrO}_4/\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ thông qua các phương trình phản ứng (13) và (14). Do đó, natri bicacbonat đóng vai trò của natri hydroxit chắc chắn sẽ dẫn tới (1) tỷ lệ oxy hóa crom (tỷ lệ phần trăm của Cr(VI) so với tổng lượng crom) lớn hơn tỷ lệ lượng bổ sung với lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm được thể hiện trong phương trình phản ứng (8); (2) tỷ lệ sử dụng kiềm (tỷ lệ oxy hóa / tỷ lệ lượng bổ sung với lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm, theo tỷ lệ phần trăm) lớn hơn 100%; (3) cả natri cromat và natri dicromat đều có mặt trong dung dịch, với lượng natri dicromat lớn hơn natri

cromat, tức là, với mức độ axit hóa lớn hơn 50%, làm cho dung dịch có độ pH axit yếu; và (4) cung cấp thêm CO_2 nếu natri cacbonat được sử dụng để thay thế một phần hoặc hoàn toàn natri hydroxit, điều này sẽ làm tăng áp suất riêng phần của CO_2 , tức là P_{CO_2} , để làm tăng mức độ axit hóa được thể hiện trong phương trình phản ứng (10) và tăng tỷ lệ của natri dicromat trong dung dịch tạo ra, tức là, để làm tăng mức độ axit hóa.

Theo sáng chế, sự có mặt của các phản ứng theo phương trình (10) và (13) được chứng minh bởi thực tế là tỷ lệ sử dụng của kiềm trong các ví dụ lớn hơn 100%. Ví dụ, 100g bột hợp kim sắt-crom chứa cacbon, 1 lít nước và natri hydroxit với lượng 80% so với lượng cần thiết theo lý thuyết được cho vào nồi hấp có dung tích 3l, trong đó lượng khí oxy được ấn định ở lượng theo lý thuyết, áp suất ban đầu trong hệ phản ứng được điều chỉnh bằng 8 MPa, và nhiệt độ được tăng tới 280°C để phản ứng trong 30 phút; và do đó, tỷ lệ oxy hóa là 89,61% và tỷ lệ sử dụng kiềm là 112,0%. Cụ thể, Ví dụ 2 theo sáng chế chứng minh rõ hơn chức năng xúc tác của CO_2 , tức là, chứng tỏ sự có mặt của các phản ứng theo phương trình phản ứng (10) và (13) trong hệ oxy hóa thủy nhiệt. Khi hỗn hợp của bột hợp kim sắt-crom chứa cacbon, natri hydroxit có tỷ lệ lượng bổ sung với lượng cần thiết theo lý thuyết bằng 50% tỷ lệ cần thiết theo lý thuyết, và nước được để phản ứng trong 2 giờ ở 300°C , tỷ lệ oxy hóa crom là 80,75%, tỷ lệ này tương ứng với tỷ lệ sử dụng của kiềm bằng 161,5%, dịch lọc là dung dịch natri cromat-natri dicromat có độ pH nằm trong khoảng từ 4 đến 4,5 và mức độ axit hóa bằng 80,38%. Các kết quả này cho thấy rằng tỷ lệ natri dicromat trong dịch lọc là lớn hơn 80% và tỷ lệ natri cromat là nhỏ hơn 20% dịch lọc.

Như được nêu trên, sự có mặt của phản ứng theo phương trình phản ứng (10) đặt nền móng cho kỹ thuật sản xuất natri dicromat trong công nghiệp bằng phương pháp cacbonat hóa trong ngành công nghiệp cromat. Theo sáng chế, bằng cách điều chỉnh thích hợp điều kiện thủy nhiệt, có thể tránh được quá trình cacbonat hóa, và dung dịch natri dicromat có mức độ axit hóa cao có thể thu được trực tiếp sau khi làm lạnh, giảm áp và thổi khí nồi hấp (không cần tái tuần hoàn natri bicacbonat); và dung dịch natri dicromat có mức độ axit hóa còn cao hơn nữa có thể thu được sau khi lọc tinh thể natri bicacbonat ở nhiệt độ giảm khi duy trì áp suất riêng phần của cacbon dioxit.

Dung dịch natri dicromat có mức độ axit hóa cao được làm lạnh bằng chất lỏng làm lạnh tới nhiệt độ nhỏ hơn hoặc bằng -12°C , tốt hơn là tới nhiệt độ từ -15°C đến -

20°C, để kết tủa natri cromat không axit hóa ở dạng tinh thể decahydrat $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ của nó, và natri cromat decahydrat tách ra có thể được bán dưới dạng này hoặc được bán dưới dạng natri cromat tetrahydrat $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hoặc natri cromat khan được điều chế bằng phương pháp loại nước và sấy đơn giản. Dung dịch natri dicromat mà natri cromat decahydrat đã được lọc ra có mức độ axit hóa tăng đáng kể, thậm chí tăng tới 97% hoặc lớn hơn, trong trường hợp đó anhydrit cromic CrO_3 có thể được bổ sung với lượng thích hợp để làm tăng hơn nữa mức độ axit hóa tới 100% hoặc cao hơn một chút để chuyển hóa toàn bộ lượng natri cromat còn lại thành natri dicromat, như được thể hiện trong phương trình phản ứng: $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{CrO}_3 = \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Sau đó, dung dịch này được cô bằng cách làm bay hơi cho đến khi hàm lượng natri dicromat bằng hoặc lớn hơn 90%, sau đó làm nguội tới nhiệt độ nhỏ hơn hoặc bằng 80°C để kết tủa tinh thể natri dicromat dihydrat $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tinh thể này được lọc và sấy để thu được natri dicromat dihydrat dưới dạng sản phẩm đạt tiêu chuẩn (tinh thể natri dicromat dihydrat $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan trong nước hydrat hóa của chính nó khi được gia nhiệt tới 84,6°C). Do đó, phương pháp điều chế natri dicromat dihydrat theo sáng chế là đơn giản hơn ba phương pháp sản xuất công nghiệp đã biết.

Tóm lại, sáng chế đề xuất phương pháp điều chế natri cromat và natri dicromat từ nguyên liệu đầu là hợp kim sắt-crom chứa cacbon, trong đó natri cromat được tạo ra từ hợp kim sắt-crom chứa cacbon bằng kiềm và khí oxy trong điều kiện thủy nhiệt, và tiếp đó natri dicromat được tạo ra trực tiếp trong điều kiện thủy nhiệt, bằng cách kiểm soát điều kiện phản ứng trong quá trình. Phương pháp theo sáng chế là phương pháp đơn giản và dễ kiểm soát, và là phương pháp sản xuất sạch, hiệu quả và tiết kiệm năng lượng.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện sơ đồ quá trình thực hiện phương pháp theo sáng chế; và

Fig.2 thể hiện mối liên hệ giữa tỷ lệ lượng bổ sung với lượng cần thiết theo lý thuyết của natri hydroxit, tỷ lệ oxy hóa và mức độ axit hóa của phương pháp theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, việc thực hiện sáng chế và các hiệu quả có lợi của nó sẽ được mô tả chi tiết dựa vào các phương án thực hiện sáng chế và ví dụ thực hiện sáng chế để người đọc có thể hiểu rõ hơn giải pháp của sáng chế. Tuy nhiên, các phương án và ví dụ này không được hiểu là sự giới hạn bất kỳ phạm vi của sáng chế.

Fig.1 là sơ đồ công nghệ của phương pháp theo sáng chế. Phương pháp theo sáng chế chủ yếu bao gồm các bước: bổ sung bột mịn hợp kim sắt-crom chứa cacbon, nước và kiềm vào nồi hấp, nạp khí oxy vào đó, và gia nhiệt hệ phản ứng trong khi khuấy để các phản ứng bắt đầu và diễn ra; khi các phản ứng kết thúc, làm lạnh hệ phản ứng (bằng cách trao đổi nhiệt trong khi tái tuần hoàn hơi nước) và lọc bánh lọc, bánh lọc này là sắt (III) oxit hydrat hóa, trong đó dịch lọc thu được là dung dịch chứa cromat kim loại kiềm và dicromat kim loại kiềm. Ví dụ, phương án được thể hiện trên Fig.1 sử dụng dung dịch chứa cromat kim loại kiềm và dicromat kim loại kiềm, dung dịch này được cô và làm lạnh để tách natri cromat decahydrat khỏi dung dịch để thu được dung dịch natri dicromat. Dung dịch natri dicromat có thể được bán dưới dạng sản phẩm lỏng này, hoặc có thể được bổ sung một lượng nhỏ anhydrit cromic để điều chỉnh mức độ axit hóa tới 100% và tiếp đó làm bay hơi và làm lạnh và kết tinh để thu được sản phẩm natri dicromat dihydrat dạng tinh thể.

Theo một phương án cụ thể của sáng chế, trong phương pháp điều chế dicromat kim loại kiềm từ nguyên liệu đầu là hợp kim sắt-crom chứa cacbon theo sáng chế, nguyên liệu hợp kim sắt-crom chứa cacbon là một hoặc nhiều hợp kim trong số hợp kim sắt-crom có hàm lượng cacbon cao, hợp kim sắt-crom có hàm lượng cacbon trung bình và hợp kim sắt-crom có hàm lượng crom thấp (có hàm lượng Cr khoảng 50%, và tương đối rẻ), trong đó hàm lượng của các nguyên tố như crom, iron, cacbon, và silic đều đáp ứng tất cả các tiêu chuẩn sản phẩm liên quan. Trước khi chất lỏng phản ứng ban đầu được điều chế, hợp kim sắt-crom chứa cacbon được nghiền để có cỡ hạt nhỏ hơn 75 μ m (tương ứng với rây số 200), tốt hơn là nhỏ hơn 43 μ m (tương ứng với rây số 325).

Theo một phương án cụ thể của sáng chế, trong phương pháp điều chế dicromat kim loại kiềm từ nguyên liệu đầu là hợp kim sắt-crom chứa cacbon theo sáng chế, dicromat kim loại kiềm là natri dicromat, kali dicromat, hoặc lithi dicromat. Kiềm được sử dụng để điều chế chất lỏng phản ứng ban đầu là một hoặc nhiều chất được

chọn từ natri hydroxit, kali hydroxit, lithi hydroxit, natri cacbonat, kali cacbonat, lithi cacbonat, natri bicarbonat, và kali bicarbonat. Trong số chúng, natri/kali hydroxit có khả năng phản ứng cao nhất, sau đó đến natri/kali cacbonat, và tiếp đó đến natri/kali bicarbonat. Tuy nhiên, natri/kali cacbonat và natri/kali bicarbonat có thể tạo ra thêm CO_2 để làm tăng áp suất riêng phần của CO_2 (P_{CO_2}), để làm tăng chức năng xúc tác của CO_2 , điều này giúp làm tăng tỷ lệ oxy hóa và mức độ axit hóa và làm giảm tỷ lệ lượng bổ sung với lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm. Tuy nhiên, khi áp suất riêng phần P_{CO_2} tăng lên do natri/kali cacbonat và natri/kali bicarbonat, áp suất toàn phần trong nồi hấp cũng tăng lên, điều này đặt ra nhiều yêu cầu hơn đối với vật liệu làm nồi hấp và các thao tác sản xuất. Nếu vấn đề về khả năng chịu áp lực của nồi hấp và các hệ thống tương ứng được giải quyết để cho phép đạt được cả khả năng phản ứng và chức năng xúc tác của CO_2 , kiềm cần sử dụng có thể là kiềm hỗn hợp, ví dụ, hỗn hợp của xút và soda, hoặc hỗn hợp của soda và soda nung, nhưng xút và soda nung có thể không được sử dụng cùng nhau trong trường hợp này do sự tiếp xúc của xút NaOH với soda nung NaHCO_3 sẽ tạo ra Na_2CO_3 ngay lập tức. Nếu nguyên liệu đầu là hợp kim sắt-crom chứa cacbon có hàm lượng cacbon thấp, thích hợp hơn nếu sử dụng kiềm hỗn hợp. Theo sáng chế, đối với mỗi mol Cr trong hợp kim sắt-crom chứa cacbon, lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm là 2mol Na/K (lượng cần thiết theo lý thuyết được thể hiện trong các phương trình phản ứng (8), (9) và (13) được coi là 100%); và tỷ lệ của lượng bổ sung thực tế với lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm là bằng hoặc lớn hơn 50% nhưng nhỏ hơn 100% tỷ lệ cần thiết theo lý thuyết, tốt hơn là 55% đến 80%, tốt hơn nữa là 55% đến 75%, và tốt nhất là 60% đến 70% tỷ lệ cần thiết theo lý thuyết.

Theo một phương án cụ thể của sáng chế, trong phương pháp điều chế dicromat kim loại kiềm từ nguyên liệu đầu là hợp kim sắt-crom chứa cacbon theo sáng chế, khi coi lượng oxy cần thiết để oxy hóa các nguyên tố hóa trị 0 là C, Fe, Cr và Si trong hợp kim sắt-crom chứa cacbon thành CO_2 , Fe_2O_3 , CrO_3 và SiO_2 là lượng lý thuyết (tổng lượng oxy theo lý thuyết được thể hiện trong các phương trình phản ứng (1), (2), (3), (4) và (8) được coi là 100%), lượng bổ sung thực tế của oxy nằm trong khoảng từ 100% đến 150%, tốt hơn là 110% đến 130%, và tốt nhất là 120% lượng lý thuyết. Theo sáng chế, khí oxy tinh khiết hoặc khí hỗn hợp chứa oxy có thể được sử dụng để oxy hóa nguyên liệu hợp kim sắt-crom, và tốt hơn nếu khí oxy hóa được nạp vào bình phản ứng là khí oxy.

Theo một phương án cụ thể của sáng chế, trong phương pháp điều chế dicromat kim loại kiềm từ nguyên liệu đầu là hợp kim sắt-crom chứa cacbon theo sáng chế, tỷ lệ khối lượng của nước với hợp kim sắt-crom chứa cacbon để điều chế chất lỏng phản ứng ban đầu là 1000:(100 đến 300), tốt hơn là 1000:(150 đến 250), và tốt hơn nữa là 1000:200, để tạo điều kiện thuận lợi cho các phản ứng xảy ra và đơn giản hóa các quá trình tiếp theo.

Theo một phương án cụ thể của sáng chế, trong phương pháp điều chế dicromat kim loại kiềm từ nguyên liệu đầu là hợp kim sắt-crom chứa cacbon theo sáng chế, nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 200°C đến 370°C, tốt hơn là 260°C đến 320°C, và tốt hơn nữa là 280°C đến 300°C.

Theo một phương án cụ thể của sáng chế, trong phương pháp điều chế dicromat kim loại kiềm từ nguyên liệu đầu là hợp kim sắt-crom chứa cacbon theo sáng chế, thời gian phản ứng nằm trong khoảng từ 30 đến 180 phút, tốt hơn là 30 đến 120 phút, và tốt hơn nữa là 40 đến 90 phút; và áp suất vận hành trong nồi hấp nằm trong khoảng từ 2 MPa đến 24 MPa.

Theo một phương án cụ thể của sáng chế, trong phương pháp điều chế dicromat kim loại kiềm từ nguyên liệu đầu là hợp kim sắt-crom chứa cacbon theo sáng chế, sau khi kết thúc bước phản ứng (2), sản phẩm phản ứng được làm lạnh, giảm áp, và thổi khí để thu được dung dịch dicromat kim loại kiềm; hoặc sau khi kết thúc bước phản ứng (2), trong khi nhiệt độ giảm đi và áp suất riêng phần của cacbon dioxit được duy trì, tinh thể được lọc để thu được dung dịch dicromat kim loại kiềm.

Theo một phương án cụ thể của sáng chế, phương pháp điều chế dicromat kim loại kiềm với nguyên liệu hợp kim sắt-crom chứa cacbon theo sáng chế còn bao gồm các bước: rửa và sấy chất rắn thu được trong bước (3) sau khi tách rắn-lỏng sản phẩm phản ứng là bánh lọc sắt (III) oxit hydrat hóa để thu được chất màu sắt oxit. Tức là, bánh lọc tách ra từ dung dịch dicromat kim loại kiềm (dung dịch chứa cromat kim loại kiềm và dicromat kim loại kiềm với lượng dicromat kim loại kiềm là chủ yếu) chứa thành phần chính là sắt (III) oxit hydrat hóa $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (và còn chứa một lượng nhỏ axit silixic hydrat hóa $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), có diện tích bề mặt riêng lớn, và là thích hợp để điều chế chất màu sắt oxit. Nếu tỷ lệ oxy hóa crom là cao, sắt (III) oxit hydrat hóa thu được có màu đỏ hơi nâu tương tự màu của chất màu đỏ sắt (III) oxit, và sau khi sấy, chất này có thể được sử dụng trực tiếp để điều chế sơn lót chống gỉ. Nếu tỷ lệ oxy hóa

crom là tương đối thấp, sắt (III) oxit hydrat hóa thu được có màu đen hơi nâu, và có thể được nung sau khi bổ sung và trộn với lượng thích hợp của mangan dioxit (hoặc bột quặng mangan mịn) để tạo ra phẩm đen crom, một chất màu để tạo màu cho gốm.

Theo một phương án cụ thể của sáng chế, trong phương pháp điều chế dicromat kim loại kiềm từ nguyên liệu đầu là hợp kim sắt-crom chứa cacbon theo sáng chế, tinh thể kết tủa trong bước làm lạnh (3) là cromat kim loại kiềm, tinh thể này có thể được loại nước tiếp và sấy để tạo ra sản phẩm cromat kim loại kiềm dạng rắn. Theo một phương án cụ thể của sáng chế, tinh thể thu được bằng cách tách là natri cromat decahydrat dạng rắn, tinh thể này có thể được loại nước tiếp và sấy để thu được natri cromat tetrahydrat $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hoặc natri cromat khan.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Trong các ví dụ sau đây, tất cả các hợp kim sắt-crom chứa cacbon được sử dụng là giống nhau, có tỷ lệ phần trăm khối lượng Cr 49%, Fe 36%, C 8%, và Si 7%, và được nghiền để lọt qua sàng có rây số 200. 200g bột hợp kim sắt-crom chứa cacbon, 1000ml nước, và kiềm với lượng xác định được cho vào nồi hấp có dung tích 3L; nồi hấp được bịt kín, sau đó, khí oxy tinh khiết được nạp vào nồi đến áp suất xác định; nhiệt độ được tăng tới giá trị xác định trong khi khuấy liên tục và nhiệt độ này được duy trì trong khi khuấy trong thời gian nhất định; hệ phản ứng được làm nguội tới nhiệt độ gần bằng nhiệt độ trong phòng, giảm áp và thổi khí; tiếp đó sản phẩm được lọc, và rửa bằng nước; lượng dịch lọc, cũng như hàm lượng Cr(VI), độ pH, và mức độ axit hóa trong đó được xác định; lượng chất lỏng rửa đã sử dụng, cũng như hàm lượng Cr(VI) trong đó được xác định; và tỷ lệ oxy hóa và tỷ lệ sử dụng kiềm được tính từ lượng dịch lọc và chất lỏng rửa đã sử dụng và hàm lượng Cr(VI) trong đó.

Theo sáng chế, tỷ lệ oxy hóa crom để chỉ tỷ lệ phần trăm của Cr(VI) đã oxy hóa so với tổng lượng crom trong hợp kim sắt-crom chứa cacbon. Theo sáng chế, tỷ lệ oxy hóa crom có thể cao hơn 90%, và thậm chí gần bằng 100%.

Theo sáng chế, tỷ lệ sử dụng kiềm để chỉ tỷ lệ oxy hóa / tỷ lệ lượng bổ sung với lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm theo tỷ lệ phần trăm. Theo sáng chế, tỷ lệ sử dụng kiềm có thể đạt tới 150% hoặc thậm chí cao hơn.

Theo sáng chế, mức độ axit hóa là chỉ số kiểm soát chính trong quá trình sản xuất natri dicromat trong ngành công nghiệp cromat, và để chỉ tỷ lệ phần trăm của Cr(VI) ở

dạng natri dicromat trong tổng lượng Cr(VI), tỷ lệ này được tính theo công thức dưới đây (*Production and Application of Chromium Compounds*, 2003, Chemical Industry Press, trang 109):

$$\text{Mức độ axit hóa (\%)} = 3 (NV)_{\text{NaOH}} \times 100 / (NV)_{\text{Fe}^{2+}}$$

Phương pháp xác định mức độ axit hóa bao gồm: cho 10,0ml dịch lọc vào bình định mức dung tích 500ml, bổ sung nước vào đó đến vạch dấu pha loãng, và lắc dung dịch; cho hai phần phân ước 25,0ml dung dịch này vào các bình nón A và B tương ứng; bổ sung 10ml hỗn hợp axit sulfuric-phosphoric và 3 giọt chất chỉ thị natri diphenylamin sulfonat vào bình A, và chuẩn độ dung dịch bằng dung dịch chuẩn sắt (II) 0,1N cho đến khi đạt được điểm kết thúc; và bổ sung 10ml dung dịch trung tính BaCl_2 10% và 3 giọt chất chỉ thị phenolphthalein 0,1% vào bình B, lắc dung dịch và chuẩn độ dung dịch bằng dung dịch chuẩn natri hydroxit 0,1N cho đến khi đạt đến điểm kết thúc màu hồng. Trong công thức trên, $(NV)_{\text{NaOH}}$ là số mili đương lượng natri hydroxit đã sử dụng (được tính từ nồng độ đương lượng của dung dịch natri hydroxit chuẩn và thể tích được chuẩn độ tính theo ml), và $(NV)_{\text{Fe}^{2+}}$ là số mili đương lượng sắt (II) (được tính từ nồng độ đương lượng của dung dịch sắt (II) chuẩn và thể tích được chuẩn độ tính theo ml).

Ví dụ 1

200g bột hợp kim sắt-crom chứa cacbon, 1000ml nước, 190g soda, và 10g xút (tỷ lệ lượng bổ sung với lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm là 100,04%) được nạp vào nồi hấp có dung tích 3L; nồi hấp được bịt kín, tiếp đó, khí oxy tinh khiết được nạp vào nồi tới áp suất 7 MPa (lượng oxy bằng 102,66% lượng lý thuyết); nhiệt độ được tăng tới 300°C trong khi khuấy liên tục và nhiệt độ này được duy trì trong khi khuấy trong 2 giờ; hệ phản ứng được làm nguội tới 33°C; và sản phẩm được tháo ra. Lượng dịch lọc là 775ml có độ pH khoảng 6,5. Lượng chất lỏng rửa được sử dụng là 2100ml có độ pH khoảng 7 và nồng độ NaHCO_3 là 4,12 g/l. Tỷ lệ oxy hóa là 99,98%.

Ví dụ này cho thấy rằng (1) trong điều kiện thủy nhiệt, soda (natri cacbonat) cũng có thể tham gia vào quá trình oxy hóa kiềm để oxy hóa Cr(III) thành Cr(VI), (2) tỷ lệ oxy hóa gần bằng 100%, chứng tỏ rằng crom trong hợp kim sắt-crom chứa cacbon (hợp kim này cũng chứa một lượng nhỏ Cr_3C_2) có thể được oxy hóa hoàn toàn, và (3) chất lỏng rửa được sử dụng có nồng độ NaHCO_3 bằng 4,12 g/l, tổng cộng 8,65g,

cho thấy rằng trước khi sản phẩm được tháo ra, bánh lọc chứa tinh thể natri bicacbonat và dịch lọc chứa natri dicromat (mức độ axit hóa là 17,79%).

Ví dụ 2

Ví dụ này được thực hiện trong điều kiện tương tự như trong Ví dụ 1, chỉ khác là 10g soda và 150g soda nung (natri bicacbonat) được sử dụng (tỷ lệ lượng bổ sung với lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm là 51,50%). Lượng dịch lọc là 930ml có độ pH nằm trong khoảng từ 4 đến 4,5 và mức độ axit hóa bằng 80,38%. Lượng chất lỏng rửa được sử dụng là 2950ml có độ pH nằm trong khoảng từ 5,5 đến 6. Tỷ lệ oxy hóa là 80,75%. Tỷ lệ sử dụng kiềm là 153,67%.

Ví dụ này cho thấy rằng (1) trong điều kiện thủy nhiệt, soda nung (natri bicacbonat) cũng có thể tham gia vào quá trình oxy hóa kiềm để oxy hóa Cr(III) thành Cr(VI), (2) tỷ lệ oxy hóa là lớn hơn tỷ lệ lượng bổ sung với lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm, và tỷ lệ sử dụng kiềm cao đến mức 153,67%, chứng tỏ rằng natri bicacbonat tạo ra thêm CO₂, làm tăng áp suất riêng phần của CO₂ (P_{CO2}), làm tăng chức năng xúc tác của CO₂, và thúc đẩy quá trình axit hóa được thể hiện trong phương trình phản ứng (10), nên natri bicacbonat mới tạo ra tham gia tiếp vào quá trình oxy hóa kiềm theo phương trình phản ứng (13) và (14) để làm tăng tỷ lệ oxy hóa và mức độ axit hóa, và (3) mức độ axit hóa là 80,38%, tức là, lượng natri dicromat bằng 80,38% lượng Cr(IV) trong dịch lọc, với lượng natri cromat nhỏ hơn 20%.

Ví dụ 3

Ví dụ này được thực hiện trong điều kiện tương tự như trong Ví dụ 1, chỉ khác là 90g xút được sử dụng một mình (tỷ lệ lượng bổ sung với lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm là 58,69%), oxy được nạp vào tới áp suất 8,5 MPa (lượng oxy bằng 124,66% lượng lý thuyết), và thời gian duy trì nhiệt độ trong khi khuấy là 1 giờ. Lượng dịch lọc là 900ml có độ pH=4 và mức độ axit hóa bằng 75,69%. Lượng chất lỏng rửa được sử dụng là 3300ml có độ pH=6. Tỷ lệ oxy hóa là 86,16%. Tỷ lệ sử dụng kiềm là 143,87%.

Ví dụ 4

Ví dụ này được thực hiện trong điều kiện tương tự như trong Ví dụ 3, chỉ khác là 105g xút được sử dụng (tỷ lệ lượng bổ sung với lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm là 68,47%). Lượng dịch lọc là 880ml có độ pH nằm trong khoảng từ 4 đến 4,5 và

mức độ axit hóa bằng 60,07%. Lượng chất lỏng rửa được sử dụng là 3400ml có độ pH=6. Tỷ lệ oxy hóa là 95,21%. Tỷ lệ sử dụng kiềm là 136,27%.

Ví dụ 5

Ví dụ này được thực hiện trong điều kiện tương tự như trong Ví dụ 3, chỉ khác là 120g xút được sử dụng (tỷ lệ lượng bổ sung với lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm là 78,26%). Lượng dịch lọc là 895ml có độ pH nằm trong khoảng từ 4 đến 4,5 và mức độ axit hóa bằng 53,42%. Lượng chất lỏng rửa được sử dụng là 3600ml có độ pH=6,5. Tỷ lệ oxy hóa là 98,64%. Tỷ lệ sử dụng kiềm là 123,53%.

Ví dụ 6

Ví dụ này được thực hiện trong điều kiện tương tự như trong Ví dụ 3, chỉ khác là 135g xút được sử dụng (tỷ lệ lượng bổ sung với lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm là 88,04%). Lượng dịch lọc là 900ml có độ pH=5 và mức độ axit hóa bằng 39,75%. Lượng chất lỏng rửa được sử dụng là 3600ml có độ pH nằm trong khoảng từ 6,5 đến 7. Tỷ lệ oxy hóa là 96,88%. Tỷ lệ sử dụng kiềm là 107,84%.

Dựa trên các kết quả thử nghiệm trong các Ví dụ 3-6, tỷ lệ oxy hóa, mức độ axit hóa, và tỷ lệ của lượng bổ sung với lượng theo lý thuyết của kiềm theo sáng chế được so sánh để chứng minh mối liên hệ của chúng, và như được thể hiện trên Fig.2, khi tăng tỷ lệ lượng bổ sung với lượng cần thiết theo lý thuyết của natri hydroxit, tỷ lệ oxy hóa tăng lên và mức độ axit hóa giảm đi. Ngoài ra, khi tỷ lệ lượng bổ sung với lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm thấp hơn tỷ lệ cần thiết theo lý thuyết, tỷ lệ sử dụng kiềm sẽ lớn hơn 100%; và tỷ lệ lượng bổ sung với lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm càng thấp thì tỷ lệ sử dụng kiềm càng cao. Khi tỷ lệ lượng bổ sung với lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm thấp hơn giá trị cần thiết theo lý thuyết, độ pH của dịch lọc là khoảng 4,5.

Ví dụ 7

Ví dụ này được thực hiện trong điều kiện tương tự như trong Ví dụ 1, chỉ khác là 19g xút và 95g soda được sử dụng, oxy được nạp vào tới áp suất 7,5 MPa (lượng oxy bằng 109,99% lượng lý thuyết), và thời gian duy trì nhiệt độ là 1,5 giờ, trong đó xút và soda được sử dụng dưới dạng hỗn hợp (tổng tỷ lệ của lượng bổ sung với lượng theo lý thuyết của kiềm là 59,15%, và xút chiếm 20,95% lượng kiềm bổ sung, lượng còn lại là soda). Lượng dịch lọc là 840ml có độ pH nằm trong khoảng từ 4 đến 5 và mức độ

axit hóa bằng 72,32%. Lượng chất lỏng rửa được sử dụng là 3300ml có độ pH=6. Tỷ lệ oxy hóa là 93,95%. Tỷ lệ sử dụng kiềm là 155,65%.

Ví dụ 8

Ví dụ này được thực hiện trong điều kiện tương tự như trong Ví dụ 7, chỉ khác là thời gian duy trì nhiệt độ là 1 giờ. Lượng dịch lọc là 950ml có độ pH nằm trong khoảng từ 4 đến 4,5 và mức độ axit hóa bằng 61,66%. Lượng chất lỏng rửa được sử dụng là 2400ml có độ pH nằm trong khoảng từ 6 đến 6,5. Tỷ lệ oxy hóa là 84,43%. Tỷ lệ sử dụng kiềm là 139,88%.

Ví dụ 9

Ví dụ này được thực hiện trong điều kiện tương tự như trong Ví dụ 8, chỉ khác là oxy được nạp vào tới áp suất 8,8 MPa (lượng oxy bằng 129,06% lượng lý thuyết). Lượng dịch lọc là 860ml có độ pH=4 và mức độ axit hóa bằng 73,19%. Lượng chất lỏng rửa được sử dụng là 2700ml có độ pH=6. Tỷ lệ oxy hóa là 91,92%. Tỷ lệ sử dụng kiềm là 152,29%.

Ví dụ 10

200g bột hợp kim sắt-crom chứa cacbon, 1000ml nước, và 95g xút (tỷ lệ lượng bổ sung với lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm là 61,95%) được nạp vào nồi hấp có dung tích 3L; nồi hấp được bịt kín, tiếp đó, khí oxy tinh khiết được nạp vào tới áp suất 6,5 MPa (lượng oxy bằng 95,33% lượng lý thuyết); nhiệt độ được tăng tới 300°C trong khi khuấy liên tục và nhiệt độ này được duy trì trong khi khuấy trong 1 giờ; hệ phản ứng được làm nguội tới 31°C; và sản phẩm được tháo ra. Lượng dịch lọc là 910ml có độ pH nằm trong khoảng từ 4,5 đến 5 và mức độ axit hóa bằng 70,00%. Lượng chất lỏng rửa được sử dụng là 2400ml có độ pH=6. Tỷ lệ oxy hóa là 86,92%. Tỷ lệ sử dụng kiềm là 137,50%.

Ví dụ 11

Ví dụ này được thực hiện trong điều kiện tương tự như trong Ví dụ 10, chỉ khác là oxy tinh khiết được nạp với tới áp suất 7,3 MPa (lượng oxy bằng 107,76% lượng lý thuyết). Lượng dịch lọc là 920ml có độ pH nằm trong khoảng từ 4,5 đến 5 và mức độ axit hóa bằng 68,30%. Lượng chất lỏng rửa được sử dụng là 3400ml có độ pH nằm trong khoảng từ 6,5 đến 7. Tỷ lệ oxy hóa là 87,12%. Tỷ lệ sử dụng kiềm là 137,81%.

Ví dụ 12

Ví dụ này được thực hiện trong điều kiện tương tự như trong Ví dụ 10, chỉ khác là oxy tinh khiết được nạp với tới áp suất 8,1 MPa (lượng oxy bằng 118,79% lượng lý thuyết). Lượng dịch lọc là 904ml có độ pH nằm trong khoảng từ 4 đến 4,5 và mức độ axit hóa bằng 70,89%. Lượng chất lỏng rửa được sử dụng là 3100ml có độ pH=6. Tỷ lệ oxy hóa là 89,62%. Tỷ lệ sử dụng kiềm là 141,77%.

Ví dụ 13

Ví dụ này được thực hiện trong điều kiện tương tự như trong Ví dụ 10, chỉ khác là oxy tinh khiết được nạp với tới áp suất 8,8 MPa (lượng oxy bằng 129,06% lượng lý thuyết). Lượng dịch lọc là 910ml có độ pH nằm trong khoảng từ 4,5 đến 5 và mức độ axit hóa bằng 68,12%. Lượng chất lỏng rửa được sử dụng là 3700ml có độ pH=6,5. Tỷ lệ oxy hóa là 90,06%. Tỷ lệ sử dụng kiềm là 142,46%.

Ví dụ 14

Ví dụ này được thực hiện trong điều kiện tương tự như trong Ví dụ 10, chỉ khác là oxy tinh khiết được nạp với tới áp suất 9,5 MPa (lượng oxy bằng 139,32% lượng lý thuyết). Lượng dịch lọc là 925ml có độ pH=4 và mức độ axit hóa bằng 71,30%. Lượng chất lỏng rửa được sử dụng là 3000ml có độ pH nằm trong khoảng từ 6,5 đến 7. Tỷ lệ oxy hóa là 91,96%. Tỷ lệ sử dụng kiềm là 145,47%.

Ví dụ 15

Ví dụ này được thực hiện trong điều kiện tương tự như trong Ví dụ 10, chỉ khác là oxy tinh khiết được nạp với tới áp suất 10,2 MPa (lượng oxy bằng 149,59% lượng lý thuyết). Lượng dịch lọc là 900ml có độ pH nằm trong khoảng từ 4 đến 4,5 và mức độ axit hóa bằng 74,58%. Lượng chất lỏng rửa được sử dụng là 2900ml có độ pH=6. Tỷ lệ oxy hóa là 93,71%. Tỷ lệ sử dụng kiềm là 148,24%.

Ví dụ 16

Dịch lọc thu được từ các ví dụ trên đây có mức độ axit hóa lớn hơn 70% được kết hợp, và cô cho tới khi nồng độ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ là 800 g/l. 400ml dung dịch cô này được lấy ra, làm lạnh tới nhiệt độ -12°C để kết tủa tinh thể natri cromat decahydrat $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, và sau đó lọc để thu được sản phẩm natri cromat decahydrat, trong đó mức độ axit hóa của dịch lọc tăng tới 93%. Dịch lọc được làm lạnh lại tới -12°C để kết tủa tinh thể natri cromat decahydrat, và mức độ axit hóa của dịch lọc sau khi kết tủa tăng tới 97%. Anhydrit cromic CrO_3 được bổ sung vào để làm tăng hơn nữa mức

độ axit hóa tới 100,2%. Dung dịch này được cô bằng cách làm bay hơi và làm nguội để kết tủa tinh thể để thu được sản phẩm tinh thể natri dicromat dihydrat, 98,38% sản phẩm là $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp điều chế dicromat kim loại kiềm từ nguyên liệu đầu là hợp kim sắt-crom chứa cacbon bằng quy trình thủy nhiệt, phương pháp này bao gồm các bước:

(1) điều chế chất lỏng phản ứng ban đầu từ nguyên liệu hợp kim sắt-crom chứa cacbon cùng với kiềm và nước, trong đó tỷ lệ lượng bổ sung thực tế với lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm trong quá trình oxy hóa crom trong hợp kim sắt-crom chứa cacbon để tạo ra cromat kim loại kiềm là nằm trong khoảng từ 55% đến 80%;

(2) bổ sung chất lỏng phản ứng ban đầu thu được ở bước (1) vào bình phản ứng, nạp khí oxy hóa vào bình phản ứng này, và để phản ứng xảy ra trong khoảng thời gian từ 0,5 đến 3 giờ ở nhiệt độ từ 150°C đến 370°C và áp suất từ 2 MPa đến 24 MPa, trong đó CO₂ được tạo ra trong quá trình phản ứng có chức năng xúc tác để hướng phản ứng theo chiều tạo ra dung dịch hỗn hợp chứa cromat kim loại kiềm và dicromat kim loại kiềm với lượng dicromat kim loại kiềm là chủ yếu; trong đó bicacbonat kim loại kiềm được sinh ra trong quá trình phản ứng được sử dụng làm nguồn kiềm bổ sung để oxy hóa kiềm hơn nữa crom (III) thành cromat kim loại kiềm, và bicacbonat kim loại kiềm giải phóng thêm CO₂ để axit hóa hơn nữa cromat kim loại kiềm thành dicromat kim loại kiềm, nhờ đó thu được tỷ lệ oxy hóa crom, được xác định là phần trăm của crom (VI) trong tổng lượng crom có trong hợp kim sắt-crom chứa cacbon, lớn hơn tỷ lệ lượng bổ sung thực tế với lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm, và độ axit hóa lớn hơn 50%, và

(3) tách rắn-lỏng sản phẩm thu được từ phản ứng ở bước (2), làm lạnh dịch lọc thu được tới nhiệt độ từ -12°C đến -20°C để kết tủa tinh thể, và tách dung dịch khỏi tinh thể này, dung dịch được tách này là dung dịch dicromat kim loại kiềm.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước:

(4) bổ sung CrO₃ vào dung dịch dicromat kim loại kiềm thu được ở bước (3) cho đến khi đạt tới mức độ axit hóa bằng hoặc lớn hơn 100%, cô đặc dung dịch thu được bằng cách làm bay hơi, và làm lạnh dung dịch để kết tủa tinh thể để thu được sản phẩm dicromat kim loại kiềm dạng rắn.

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó dicromat kim loại kiềm là natri dicromat, kali dicromat hoặc lithi dicromat; và kiềm được sử dụng để điều chế chất lỏng phản ứng

ban đầu là một hoặc nhiều chất được chọn từ natri hydroxit, kali hydroxit, lithi hydroxit, natri cacbonat, kali cacbonat, lithi cacbonat, natri bicacbonat và kali bicacbonat, trong đó tỷ lệ lượng bổ sung thực tế với lượng cần thiết theo lý thuyết của kiềm nằm trong khoảng từ 60% đến 70%.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó thời gian phản ứng từ 40 đến 90 phút.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước rửa và sấy chất rắn thu được ở bước (3) sau khi tách rắn-lỏng sản phẩm phản ứng là bánh lọc sắt (III) oxit hydrat hóa để thu được chất màu sắt oxit.

6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước loại nước tiếp và sấy tinh thể kết tủa trong quá trình làm lạnh ở bước (3) là cromat kim loại kiềm để tạo ra sản phẩm cromat kim loại kiềm dạng rắn.

7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó sau khi kết thúc phản ứng ở bước (2), sản phẩm phản ứng được làm lạnh, giảm áp và thổi khí để thu được dung dịch dicromat kim loại kiềm; hoặc sau khi kết thúc phản ứng ở bước (2), trong khi nhiệt độ giảm đi và áp suất riêng phần của cacbon dioxit được duy trì, tinh thể được lọc để thu được dung dịch dicromat kim loại kiềm.

8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó mức độ axit hóa trong dung dịch dicromat kim loại kiềm thu được sau khi kết tủa tinh thể bằng cách làm lạnh dung dịch sản phẩm phản ứng tới nhiệt độ từ -12°C đến -20°C bằng hoặc lớn hơn 97%.

9. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nguyên liệu đầu hợp kim sắt-crom chứa cacbon là một hoặc nhiều hợp kim trong số hợp kim sắt-crom có hàm lượng cacbon cao, hợp kim sắt-crom có hàm lượng cacbon trung bình và hợp kim sắt-crom có hàm lượng crom thấp, và được nghiền để có cỡ hạt nhỏ hơn $75\mu\text{m}$ trước khi điều chế chất lỏng phản ứng ban đầu.

10. Phương pháp theo điểm 9, trong đó cỡ hạt của nguyên liệu đầu nhỏ hơn $43\mu\text{m}$ trước khi điều chế chất lỏng phản ứng ban đầu.
11. Phương pháp theo điểm 1, trong đó khí oxy hóa được nạp vào bình phản ứng là khí oxy, và lượng bổ sung thực tế của khí oxy nằm trong khoảng từ 100% đến 150% lượng lý thuyết được xác định là tổng lượng oxy cần thiết cho các phản ứng để oxy hóa các nguyên tố hóa trị 0 là C, Fe, Cr và Si trong hợp kim sắt-crom chứa cacbon và để tạo ra cromat kim loại kiềm.
12. Phương pháp theo điểm 11, trong đó lượng bổ sung thực tế của khí oxy nằm trong khoảng từ 110% đến 130% lượng lý thuyết.
13. Phương pháp theo điểm 11, trong đó lượng bổ sung thực tế của khí oxy là 120% lượng lý thuyết.
14. Phương pháp theo điểm 1, trong đó tỷ lệ khối lượng của nước với hợp kim sắt-crom chứa cacbon để điều chế chất lỏng phản ứng ban đầu là 1000:(100 đến 300).
15. Phương pháp theo điểm 1, trong đó tỷ lệ khối lượng của nước với hợp kim sắt-crom chứa cacbon để điều chế chất lỏng phản ứng ban đầu là 1000:(150 đến 250).
16. Phương pháp theo điểm 1, trong đó tỷ lệ khối lượng của nước với hợp kim sắt-crom chứa cacbon để điều chế chất lỏng phản ứng ban đầu là 1000:200.
17. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nhiệt độ phản ứng trong bình phản ứng nằm trong khoảng từ 200°C đến 370°C .
18. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nhiệt độ phản ứng trong bình phản ứng nằm trong khoảng từ 260°C đến 320°C .
19. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nhiệt độ phản ứng trong bình phản ứng nằm trong khoảng từ 280°C đến 300°C .

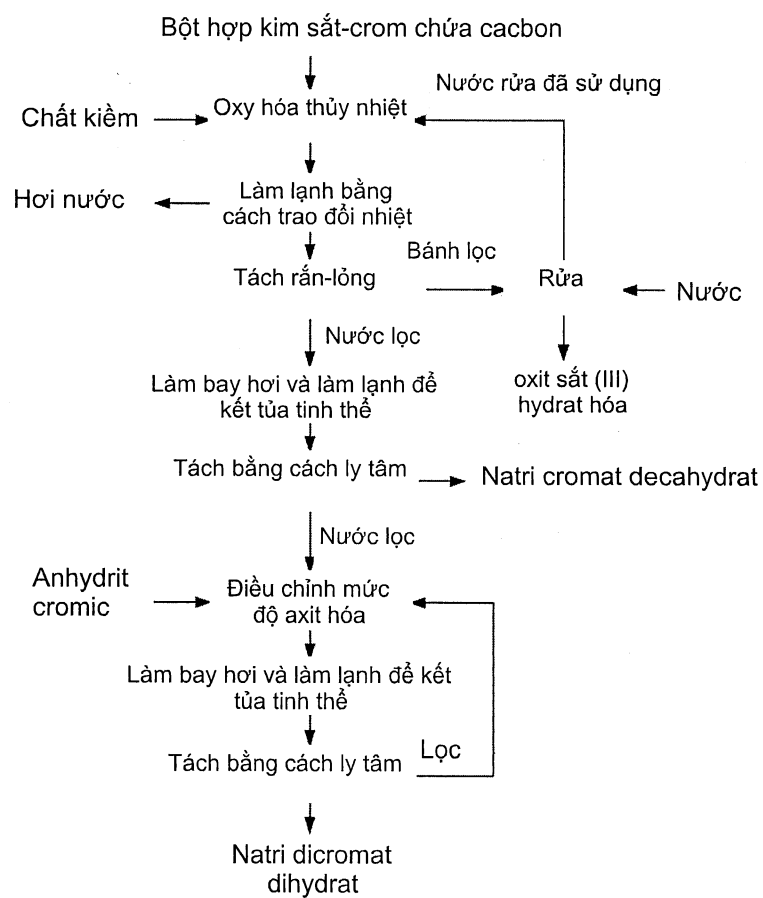


Fig. 1

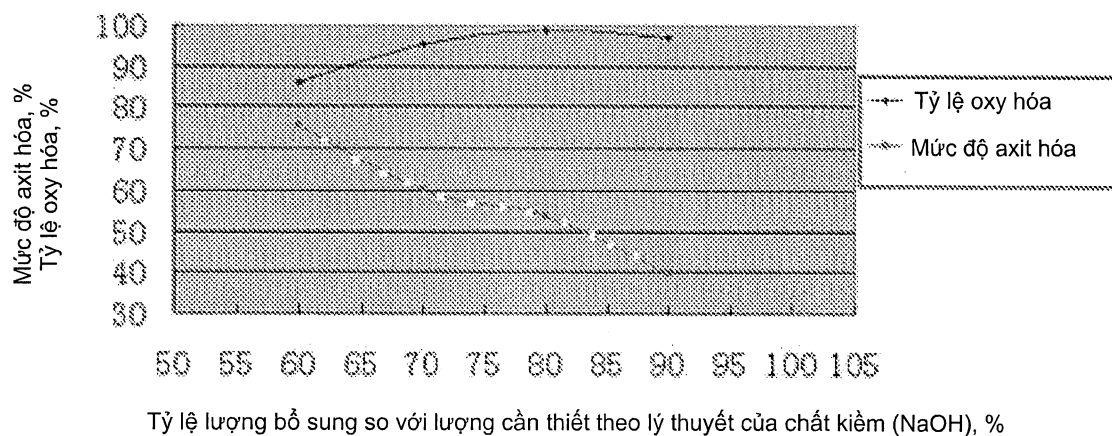


Fig. 2