



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26. X. 1965 (P 111 366)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20. IX. 1968

Kl. 12 m, 11/10

MKP C 01 f 11/10

UKD
661. 842. 22/33

Współtwórcy wynalazku: prof. dr inż. Czesława Troszkiewicz, dr inż. Romuald Bogoczek, mgr inż. Zbigniew Wałaszek, inż. Jan Fiołna, inż. Bronisław Dąbrowski, inż. Leopold Haczek

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Tarnowskie Góry”, Tarnowskie Góry (Polska)

**Sposób równoczesnego wytwarzania związku barowego
w postaci wodorotlenku oraz siarczku sodowego**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób równoczesnego wytwarzania związku barowego w postaci wodorotlenku oraz siarczku sodowego z ekstraktu wodnego otrzymanego ze spieku po redukcyjnym prażeniu barytu na drodze wymiany jonowej.

Znany jest np. z opisu patentowego nr 51472 sposób równoczesnego wytwarzania siarczku sodowego i związku barowego zawierającego anion odpowiadający anionowi pożądanego związku baru na drodze wymiany jonowej.

Według tego sposobu ekstrakt wodny otrzymany ze spieku po redukcyjnym prażeniu barytu przepuszcza się przez kolumnę z silnie kwasowym kationitem nasyconym uprzednio kationem sodowym, a wyciek z kolumny, wolny od jonu barowego, poddaje się odparowaniu w celu uzyskania siarczku sodowego. Kolumnę po przemyciu wodą eluuje się gorącym roztworem związku sodu, zawierającego anion odpowiadający anionowi pożądanego związku baru, a mianowicie roztworem chlorku sodu. Eluat ewentualnie odbierany frakcyjnie pozostawia się do krystalizacji chlorku barowego, a po oddzieleniu kryształu, ługi macierzyste uzupełnia się chlorkiem sodowym dożądanego stężenia i stosuje w następnym cyklu pracy.

Stwierdzono, że w oparciu o wyżej opisaną zasadę przeprowadzenia siarczku barowego w związek barowy o innym anionie na drodze wymiany jonowej na odpowiednim kationicie i eluowania jonów barowych, związkiem zawierającym pożądanym

2

anion, można uzyskać równocześnie z siarczkiem sodu wodorotlenek baru, jeżeli w czasie procesu zachowa się takie warunki, które z jednej strony nie spowodują dezaktywacji kationitu, a z drugiej strony umożliwią otrzymanie wodorotlenku baru z dużą wydajnością.

Sposobem według wynalazku przez kolumnę wypełnioną kationitem przepuszcza się najpierw ekstrakt wodny otrzymany ze spieku po redukcyjnym prażeniu barytu i zawierający siarczek barowy a z uzyskanego wycieku uzyskuje się w znany sposób siarczek sodowy, po czym kolumnę eluuje się około 3 n roztworem wodorotlenku sodowego.

15 Stwierdzono, że jonit wysycony w tych warunkach jonem sodowym traci całkowicie zdolność do dalszej wymiany tego jonu na jon barowy. Przeprowadzenie z tym samym jonitem drugiego cyklu pracy bez jego regeneracji jest więc nie-
20 możliwe. Regenerację prowadzi się przez przepuszczenie przez jonit mocnego kwasu, a następnie jonit nasycony jonem wodorowym poddaje się działaniu roztworu obojętnej soli sodowej, przy czym przechodzi on ponownie w formę sodową,
25 odzyskując początkowe właściwości. Po wtórnym nasyceniu jonem sodowym, jonit ten może być użyty w następnym cyklu pracy do wymiany jonu barowego na sodowy w roztworze siarczku.

Według wynalazku wodny ekstrakt, otrzymany
3) przez ługowanie gorącą wodą spieku po reduk-

cyjnym prażeniu barytu, zawierający siarczek barowy w roztworze kilkunasto-procentowym, możliwie bliskim nasycenia, o temperaturze 70–80°, uwolniony od wydzielonej siarki, przeprowadza się przez kolumnę wypełnioną silnie kwasowym jonitem wysyconym uprzednio jonem sodowym przez działanie na ten jonit roztworem soli sodowej, zwłaszcza chlorku sodowego. Kolumnę utrzymuje się w temperaturze około 75°. Szczególnie korzystne okazało się stosowanie do tego celu jonitu w postaci żywicy z sulfonowanego polistyrenu ze względu na jego dużą zdolność wymiany jonów oraz ze względu na wytrzymałość na wymienioną temperaturę. Istnieje co prawda możliwość pracy przy temperaturze niższej, jednakże okazało się najkorzystniejsze prowadzenie procesu w temperaturze podwyższonej ze względu na większą szybkość wymiany jonów oraz na większą rozpuszczalność wodorotlenku barowego. Jeżeli podawać roztwór na kolumnę z prędkością wypróbowaną dla danej kolumny o danej zawartości jonitu, można otrzymać wyciek stanowiący wyłącznie roztwór siarczanu sodowego, zaś jon barowy pozostaje w jonicie. Z chwilą pojawienia się jonu barowego w wycieku, postępowanie przerywa się, aby nie zanieczyścić roztworu siarczku sodowego, który nadaje się bezpośrednio do odparowania w celu wytworzenia produktu handlowego zwanego siarczkiem sodowym topionym.

Następnie kolumnę przepłukuje się gorącą wodą, po czym przeprowadza się przez nią gorący roztwór wodorotlenku sodowego. Wówczas następuje wymiana jonów i w wycieku z kolumny znajduje się roztwór wodorotlenków barowego i sodowego o malejącej zawartości baru, a wzrastającej zawartości sodu, który odbiera się frakcjami do odrębnych zbiorników. Z frakcji bogatszych w bar krystalizuje po oziębieniu ośmiowodny wodorotlenek barowy. Ługi macierzyste po krystalizacji, jak również frakcję uboższą w wodorotlenek barowy, uzupełnia się wodorotlenkiem sodowym, przy czym może nastąpić dalsza krystalizacja wodorotlenku barowego. Ciecz zawierającą głównie wodorotlenek sodowy wykorzystuje się w następnym cyklu pracy.

Zanim przystąpi się do następnego cyklu pracy, jonit w kolumnie poddaje się regeneracji za pomocą mocnego kwasu, zwłaszcza przez przepuszczanie rozcieńczonego kwasu solnego, a następnie przeprowadza się przez jonit roztwór soli sodowej, zwłaszcza chlorku sodowego około 4 n czyli około 20%-owego, aż do zaniku kwaśnego odczynu w wycieku z kolumny. Kolumna tak przygotowana może być zastosowana w dalszym cyklu pracy.

Okazało się szczególnie korzystne stosowanie do eluowania baru z kolumny, wodorotlenku sodowego o stężeniu około 3 n czyli około 12%. Przy zastosowaniu roztworu bardziej rozcieńczonego, wymiana jonów nie zachodzi tak łatwo i wymaga większej ilości roztworu niż ilość równoważna, wobec czego stosunek baru do sodu we frakcjach początkowych jest mniej korzystny niż przy stosowaniu wyższego stężenia, a ponadto wprowadza się przy tym znacznie więcej wody, co utrudnia

krystalizację wodorotlenku barowego. Przy zastosowaniu bardziej stężonego roztworu istnieje niebezpieczeństwo wydzielania się kryształów wodorotlenku barowego w kolumnie.

5 Przykład. Zastosowano kolumnę o średnicy 40 mm i wysokości 1000 mm zawierającą złożę kationitu KPS 200 wysokości 800 mm. Kolumna była zaopatrzona w płaszczy grzejny, za pomocą którego utrzymywano w jonicie stałą temperaturę 10 około 75°. Jonit przed rozpoczęciem doświadczenia miał formę sodową. Do tej kolumny wprowadzono od góry 12%-owy roztwór siarczku barowego, otrzymany przez ekstrakcję spieku po redukcyjnym prażeniu barytu i odsączony od siarki. Z kolumny 15 odbierano dołem wyciek, który stanowił około 6%-owy roztwór siarczku sodowego. Z chwilą pojawienia się baru w wycieku, przerywano wprowadzanie dalszej ilości siarczku barowego. Kolumnę przemyto gorącą wodą do zaniku jonu siarczkowego. 20 Następnie wprowadzano, ogrzany do temperatury 75°, 12%-owy roztwór wodorotlenku sodowego, do całkowitego usunięcia baru z kolumny. Wyciek o objętości około 4200 ml zbierano frakcjami po 300 ml. Po ochłodzeniu, z pierwszych 25 sześciu frakcji wydzielił się krystaliczny osad wodorotlenku barowego, który odsączono, przepłukano i wysuszono. Otrzymano około 140 g substancji, w której 98,5% stanowił ośmiowodny wodorotlenek $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, a około 1% wilgoć. Do połączonych 30 ługów macierzystych oraz dalszych frakcji i popłuczek dodano wodorotlenku sodowego do osiągnięcia pierwotnego stężenia 12% NaOH, w celu zastosowania w następnym cyklu pracy. Kolumnę przemyto wodą, a następnie przeprowadzono przez 35 nią rozcieńczony kwas solny, około 3,5%, w ilości około 2,5 litra. Otrzymano wyciek, który stanowił roztwór chlorku sodowego coraz bardziej kwaśny. Następnie przeprowadzono przez kolumnę 40 roztwór chlorku sodowego w ilości około 2,5 litra otrzymując kwas solny, a następnie coraz mniej zakwaszony, a w końcu obojętny roztwór chlorku sodowego. Tak przygotowaną kolumnę użyto w następnym cyklu pracy, który nie różnił się przebiegiem ani wynikami od opisanego. 45

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób równoczesnego wytwarzania związku barowego w postaci wodorotlenku oraz siarczku sodowego przez przepuszczanie ekstraktu wodnego, otrzymanego ze spieku po redukcyjnym prażeniu barytu, przez kolumnę z silnie kwasowym kationitem nasyconym uprzednio kationem sodowym, poddawanie otrzymanego wycieku, wolnego od jonu barowego, odparowaniu w celu uzyskania siarczku sodowego, przez następne eluowanie kolumny, po uprzednim przemyciu jej gorącą wodą, gorącym roztworem 50 związku sodu zawierającym anion odpowiadający anionowi pożądanego związku baru, krystalizację eluatu ewentualnie frakcyjnie, odbieranie eluatu i zastosowanie ługów macierzystych, po oddzieleniu pożądanego związku baru i uzupełnieniu ich do pożądanego stężenia, 55 60 65

w następnym cyklu pracy, **znamienny tym**, że do eluowania kolumny nasyconej jonem barowym stosuje się wodorotlenek sodowy o stężeniu około 3 n, eluat stanowiący roztwór wodorotlenku barowego pozostawia się do krystalizacji, a przed przystąpieniem do następnego cyklu pracy kolumnę regeneruje się za pomocą mocnego kwasu, zwłaszcza rozcieńczonego kwa-

su solnego, a następnie ponownie nasycą jonem sodowym przez działanie roztworem soli sodowej, zwłaszcza chlorku sodowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kationit stosuje się sulfonowany polistyren.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że procesy wymiany jonów w kolumnie przeprowadza się w temperaturze około 70—80°.