

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48579

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10. XII. 1963 (P 103 214)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10. XI. 1964

Kl. ^{12 m, 11/24} ~~12 m 2~~

MKP C 01 f ^{1/24}

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Kazimierz Bednarczyk, mgr inż. Alicja Pekańska, Alfred Sikorski, inż. Jan Fiołna, inż. Tadeusz Grzywaczewski

Właściciel patentu: Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice (Polska)

Sposób odzyskiwania baru ze szlamu po przeróbce barytu

1

Minerał baryt czyli szpat ciężki stanowiący podstawowy surowiec do otrzymywania związków baru poddaje się prażeniu redukcyjnemu a by nierozpuszczalny siarczan barowy przeprowadzić głównie w rozpuszczalny siarczek, który wylugowuje się wodą z produktu po redukcji. Sposób ten ogólnie stosowany, jest opisany np. w dziele M. E. Pozin — Technologie mineralnych solej. Str. 284. Goschimizdat 1961. Po wylugowaniu wodą pozostaje szlam odpadowy, który jak wykazała praktyka zawiera do 40% baru.

Na tę pozostałość składa się nierozpuszczalny siarczan barowy oraz szereg innych związków baru nierozpuszczalnych lub trudnorozpuszczalnych w wodzie, jak węglan, tiosiarczan, siarczyn, różne krzemiany itp. Związki te prócz siarczanu są rozpuszczalne w kwasach. Jednakże znane próby lugowania produktu poredukcyjnego kwasem, nie mają praktycznego zastosowania, gdyż działanie kwasem wyzwala krzemionkę w postaci zbyt trudnej do sączenia.

Przedmiotem wynalazku jest sposób dalszej przeróbki tego szlamu odpadowego, pozwalający na odzyskanie z niego do 85% zawartego w nim baru przeciętnie 75%.

Znany jest szereg sposobów odzyskiwania baru z odpadowego szlamu. Polegają one na działaniu na szlam roztworami chlorków wapniowego, magnezowego, żelazowego lub roztworem azotanu wapniowego, ewentualnie w temperaturze pod-

2

wyższej do wrzenia (opisy patentowe brytyjski nr 201.528, niemiecki nr 483.514). Wydajność, którą osiąga się tymi sposobami wynosi co najwyżej 25% baru zawartego w szlamie. Uzasadnieniem stosowania tych sposobów może być albo chęć uzyskania pewnej ilości azotanu barowego działaniem azotanu wapniowego albo wykorzystanie odpadowych roztworów chlorków jak np. roztworu chlorku żelazowego w ługu potra-

wiennym z hutnictwa. Znany, aczkolwiek niestosowany jest całkowicie odmienny sposób przeróbki minerału barytu. Polega on na stapianiu barytu z chlorkiem wapniowym w wysokiej temperaturze, a następnie na wylugowaniu ze stopu łatwo rozpuszczalnych chlorków i wykrystalizowaniu z roztworu chlorku barowego (Pozin 1. c. str. 298). Sposób ten dyskwalifikuje mała wydajność wynikająca z reakcji między rozpuszczającym się siarczanem wapniowym, a chlorkiem barowym, w wyniku której pozostaje w szlamie wtórnie wytworzony siarczan barowy.

Wynalazek polega na zastosowaniu stapiania z chlorkiem barowym do dalszej przeróbki szlamu odpadowego. Jak się okazało, sposób który w stosunku do surowego barytu zawodzi, daje doskonałą wydajność chlorku barowego z odpadowego szlamu, gdyż w przypadku tym nie tworzy się wtórny siarczan baru.

Według wynalazku stosuje się do stapiania za-

3 równo szlam jak i chlorek wapniowy o możliwie jak najmniejszej zawartości wody. Przy ogrzewaniu mieszanina traci resztę wody i powyżej 300° spiek jest praktycznie bezwodny. Reakcja zachodzi w tym bezwodnym stopie w temperaturze powyżej 300°. Szczególnie korzystne okazało się utrzymywanie spieku w ciągu pół do jednej godziny w temperaturze 600—800°. Ługowanie ochłodzonego spieku wodą przeprowadza się w dowolny znany sposób.

W przypadkach, w których z konieczności trzeba przerabiać szlam zawierający większą ilość wody, pożądane jest rozcieńczanie szlamu dodatkiem suchego to jest jeszcze nie ługowanego spieku pochodzącego z poprzednich szarż. Tą drogą unika się trudności łączenia się szlamu ze stopem chlorku wapniowego spowodowanej sklejaniem się szlamu w grudy.

Jeżeli zależy na bezpośrednim otrzymaniu ze szlamu pewnej ilości azotanu barowego, można szlam poddać najpierw w znany sposób działaniu roztworu wodnego azotanu wapniowego, a dopiero następnie przerobić pozostały szlam według wynalazku. Ponieważ ługowanie azotanem jest stosunkowo mało efektywne, przeróbka szlamu po ługowaniu azotanem nie odbiega w zasadzie od przeróbki szlamu ługowanego jedynie wodą.

Przykład I. 100 kg szlamu zawierającego 30% baru oraz 7% H_2O zmieszano ze 45 kg stałego 70%-owego chlorku wapniowego. Ogrzewano podwyższając temperaturę w ciągu jednej godziny do 700° oraz utrzymywano spiek w tej temperaturze przez dalsze pół godziny. Ochłodzony i pokruszony spiek wylugowano wodą i odsączono klarowny roztwór. Roztwór po zagęszczeniu przez

4 odparowanie części wody do ciężaru właściwego 1,25 wydzielił po ochłodzeniu krystaliczny produkt stanowiący $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Otrzymano 37 kg tego kryształu co stanowi wydajność około 75% w stosunku do baru zawartego w szlamie.

Przykład II. 100 kg szlamu jak wyżej, zmieszano z 50 kg czterowodnego azotanu wapniowego i dodano 120 l wody. Ogrzewano do temperatury wrzenia w ciągu 1 godziny. Zawiesinę przesączono i z klarownego przesączu po częściowym odparowaniu wody, wykrysztalizowano 8,5 kg $Ba(NO_3)_2$. Odsączony szlam po przemyciu wodą i wysuszeniu zmieszano z 70%-owym chlorkiem wapniowym w ilości 40,5 kg i postępowano w dalszym ciągu jak w przykładzie 1, otrzymując 33 kg $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Łączna wydajność baru w azotanie i chlorku wyniosła około 75% w stosunku do baru zawartego w szlamie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania baru ze szlamu po przeróbce barytu polegającej na prażeniu redukcyjnym i ługowaniu, znamienny tym, że szlam miesza się ze stałym chlorkiem wapniowym i spieka w temperaturze wyższej niż 300°, korzystnie utrzymując spiek całkowicie uwolniony od wody w ciągu pół do jednej godziny przy temperaturze 600—800°, po czym ochłodzony spiek ługuje się wodą w dowolny znany sposób, a z otrzymanego roztworu wydzieła bar w postaci krystalicznego chlorku baru.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że szlam miesza się z chlorkiem wapniowym oraz z dodatkiem nieługowanego spieku pochodzącego z poprzednich szarż.