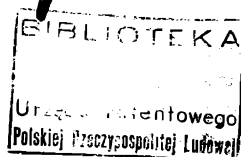


CO16 35/00



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 47778

12.12.35/00

Kl. ~~12 i~~, 40

Kl. internat. C 01 g

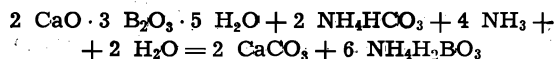
Larderello Società per Azioni
per lo sfruttamento delle forze andogene*)

Rzym, Włochy

**Sposób otrzymywania kwasu borowego z drobno zmielonego kolemanitu
lub innych minerałów zawierających boran wapniowy**

Patent trwa od dnia 10 czerwca 1961 r.

Niniejszy wynalazek dotyczy nowego sposobu otrzymywania kwasu borowego z drobno zmielonego kolemanitu lub innych minerałów zawierających boran wapniowy. Sposób według wynalazku polega na tym, że na materiał wyjściowy działa się wodnym roztworem kwaśnego węglanu amonowego i amoniaku lub amoniaku i dwutlenku węgla, który zgodnie z równaniem



zawiera co najmniej stechiometryczne ilości CO_2 i NH_3 wymagane do wytrącenia CaCO_3 i otrzymania boranu amonowego. Roztwór boranu amonowego po usunięciu węglanu wapnia uwalnia się od amoniaku przez ogrzewanie i przepuszczanie powietrza, zaś z tak otrzymanego wodnego roztworu kwasu borowego otrzy-

muje się znanym sposobem stały kwas borowy. W sposobie według wynalazku jako materiał wyjściowy można stosować minerały zmielone lub uprzednio kalcynowane i następnie zmielone. Temperatura i ciśnienie mogą przy tym odpowiadać warunkom otoczenia lub też można proces prowadzić w temperaturze do 90°C i ciśnieniu do 10 atmosfer.

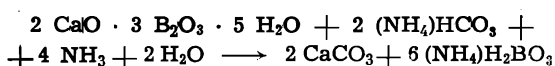
Jak wiadomo z niemieckiego opisu patentowego nr 95642 na minerały zawierające kwas borowy działa się, w przypadku otrzymywania boraksu, węglanem amonu lub mieszaninami węglanu amonu i kwaśnego węglanu amonu, w celu oddzielenia kwasu borowego od towarzyszących mu ziem alkalicznych. Podano tam jednak, że tylko w szczególnych lecz nieopłacalnych warunkach można stosować sam węglan amonu do przeprowadzenia reakcji wymiany.

Dotychczas nie było również możliwe otrzymywanie kwasu borowego i amoniaku przez

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest inż. Carlo Garbato.

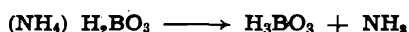
ogrzewanie roztworu boranu amonowego. Mianowicie jak podaje Gmelin w „Handbuch der organischen Chemie” Syst. Nr 23, str. 322 i 324, przy odparowywaniu roztworów boranu amonowego (NH_4BO_2), który w dużej mierze rozszczepia się hydrolitycznie, powstaje pięciobor-
 ran amonu. Dalej należy wziąć pod uwagę, że przy zagęszczaniu roztworu boranu amonowego, w następstwie lotności kwasu borowego z parą wodną dojść może do znacznych strat kwasu borowego. Ta spodziewana niekorzystna sytuacja nie zachodzi jednak w sposobie według wynalazku.

Sposób według wynalazku polega na tym, że minerał po zmieleniu na odpowiednio drobny proszek traktuje się roztworem kwaśnego węglanu amonu i amoniaku lub dwutlenkiem węgla i amoniakiem, a otrzymany produkt miesza się w ciągu jednej godziny w zakresie temperatur od pokojowej do 90°C . Przebiega reakcja, w której sól kwasu borowego reaguje z kwaśnym węglanem amonu i roztworem amoniaku lub z roztworem amoniaku z kwasem węglowym i daje węglan wapnia i sól amonową kwasu borowego. Reakcja podwójnej wymiany przebiega następująco:



Po określonym okresie czasu, który jest niezbędny do całkowitego zakończenia reakcji i który wynosi zależnie od natury minerału od 20 minut do kilku godzin, zawieszinę przesącza się a placek filtracyjny przemywa wodą.

Roztwór amoniakalny, który otrzymuje się w ten sposób i który na ogół wykazuje lekko żółte zabarwienie (zabarwienie to zanika po obróbce węglem zwierzęcym) doprowadza się do wrzenia, aby go zagęścić i usunąć amoniak, który stosuje się z powrotem w procesie. W temperaturze tej sól amonowa kwasu borowego rozkłada się na kwas borowy i amoniak.



Pozostałe ślady amoniaku usuwa się z boranu amonowego przez przedmuchiwanie powietrzem. (stripping). Odpędzony amoniak wymywa się wodą.

Jak podano wyżej, minerał powinien być rozdrobniony na bardzo drobny proszek, ponieważ reakcja ma charakter reakcji powierzchniowej i jej wynik zależy w znacznej mierze od tej wartości.

Oprócz tego stwierdzono, że szybkość reakcji waha się znacznie w zależności od tego, czy stosuje się tylko zmielony materiał czy też kalcynowany i zmielony.

Aby uzyskać bardzo wysoką wydajność z minerałem jedynie zmielonym, jest rzeczą niezbędną zastosowanie obróbki, która przebiega w dwóch fazach i w przeciwnym kierunku. To znaczy, że świeży minerał traktuje się roztworem kwaśnego węglanu amonowego i amoniaku lub amoniaku i dwutlenku węgla, którym już przeprowadzano obróbkę, a stałą pozostałość uzyskaną po takim traktowaniu traktuje się następnie świeżym roztworem.

Z kalcynowanym i zmielonym minerałem otrzymuje się doskonałe wyniki, o ile stosuje się go w nieco mniejszej ilości niż wyżej wspomniany materiał, przy znacznie krótszym czasie reakcji, od tego, który jest potrzebny w przypadku jedynie zmielonego minerału i przy przeprowadzeniu jednostopniowej obróbki.

Dla każdego z powyższych przypadków przytoczono przykład wyjaśniający, lecz nie ograniczający się do tego przypadku.

Przykład I. Ilość użytego kolemanitu w przeliczeniu na B_2O_3 wynosi 41,34%. Na podstawie tej wartości określa się teoretycznie ilości reagentów, potrzebnych do trawienia 100 g minerału, stosowanego jako materiał wyjściowy.

W praktyce 100 g minerału traktuje się roztworem o następującym składzie:

$(\text{NH}_4) \text{HCO}_3$	60 g
NH_3	50 ml 30%-owego roztworu
H_2O	800 ml

Obróbkę przeprowadza się w naczyniu o pojemności 2000 ml. Mieszanie przeprowadza się za pomocą mieszadła magnetycznego. Temperaturę 45°C utrzymuje się przez ogrzewanie elektryczne.

O ile proces prowadzi się w przeciwnym kierunku wówczas do trawienia minerału stosuje się roztwór, który był już używany do pierwszego trawienia.

Po trzech godzinach reakcji zawieszinę odsącza się, a z roztworu, po zagęszczeniu go, usuwa amoniak. Placek filtracyjny traktuje się świeżym roztworem zawierającym CO_2 i NH_3 , po czym miesza w ciągu około trzech godzin, ciągle w temperaturze 45°C , następnie przesącza się, placek filtracyjny przemywa wodą, a wydzielony roztwór amoniakalny używa się do dalszego trawienia.

Stężony roztwór doprowadza się do wrzenia w naczyniu o pojemności 2000 ml; skoro jego objętość zmniejszy się do połowy, umieszcza się go w dużym aparacie, w którym zachodzi dalsze zagęszczanie, podczas gdy równocześnie przepuszcza się powietrze w celu usunięcia pozostałych śladów amoniaku. Z roztworu po dalszym zagęszczeniu (do około 200 ml) krystalizuje po ochłodzeniu kwas borowy, który oddziela się od ługu macierzystego przez filtrację, przemyna i suszy w suszarce, przy czym ług macierzysty zawraca do obiegu.

Kwas borowy otrzymuje się z wydajnością 98,6%, 99,9%, 92,5%, 98,9%.

Przykład II. Mineral o nieco wyższej zawartości B_2O_3 aniżeli w przykładzie I wytrawia się roztworem zawierającym CO_2 i NH_3 o wyżej podanym składzie. Rodzaj wstępnej obróbki jest analogiczny jak wyżej opisany.

. Trawienie prowadzi się jednostopniowo i w znacznie krótszym czasie.

Przy czasie reakcji wynoszącym trzy godziny wydajność kwasu borowego wynosi 97%. Przy krótszych czasach uzyskuje się nieco niższe wydajności.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kwasu borowego, znamienny tym, że kolemanit lub inny mineral wapniowo-borowy traktuje się wodnym roztworem kwaśnego węglanu amonowego i amoniaku lub amoniaku i dwutlenku węgla, przy czym reagenty w stosunku do soli wapniowej kwasu borowego stosuje się w ilościach stechiometrycznych lub w nadmiarze, a otrzymany roztwór boranu amonowego po oddzieleniu $CaCO_3$

ogrzewa do wrzenia, zagęszcza, a następnie przedmucha przez niego powietrze w celu uwolnienia utworzonego kwasu borowego z resztek amoniaku.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do reakcji stosuje się mineral uprzednio zmielony.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do reakcji stosuje się mineral uprzednio kalcynowany i zmielony.
4. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że podczas obróbki utrzymuje się temperaturę w zakresie od temperatury pokojowej do $90^\circ C$.
5. Sposób według zastrz. 1–4, znamienny tym, że świeży, tylko zmielony, a nie kalcynowany mineral traktuje się roztworem kwaśnego węglanu amonowego i amoniaku lub amoniaku i dwutlenku węgla, którym już przeprowadzano trawienie, a uzyskaną po tym traktowaniu stałą pozostałość wprowadza się następnie w reakcję ze świeżym roztworem kwaśnego węglanu amonowego i amoniaku lub amoniaku i dwutlenku węgla.
6. Sposób według zastrz. 1–5, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w temperaturze do $90^\circ C$, pod ciśnieniem do 10 atmosfer, zwłaszcza w atmosferze bezwodnika węglowego.

Larderello Società per Azioni
per lo sfruttamento delle forze
andogene

Zastępca: dr Andrzej Au
rzecznik patentowy