



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 26.09.79 (P. 218576)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.05.81

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1985

Twórcy wynalazku: Werner Janik, Adam Wardas, Adam Chajduga, Lech Kubiela, Antoni Marczewski, Tadeusz Reinelt

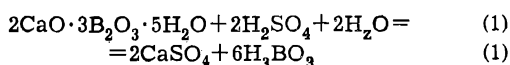
Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice; Biuro Projektów i Realizacji Inwestycji Przemysłu Chemicznego „Biprokwas”, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania kwasu borowego z rudy borowo-sodowo-wapniowej (uleksytu)

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu borowego z uleksytu peruwiańskiego, stanowiącego minerał borowo-sodowo-wapniowy o wzorze $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, w skład którego wchodzi ponadto zanieczyszczenia w postaci związków magnezu, krzemu, glinu i żelaza.

Kwas borowy otrzymuje się najczęściej znaną metodą rozkładu rudy borowo-wapniowej (kolemanitu) za pomocą kwasu siarkowego zgodnie z reakcją:

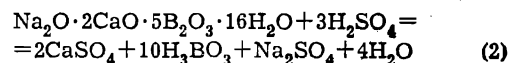


Proces jest prowadzony w temperaturze około 100°C podczas mieszania wodnej zawiesiny kolemanitu z nadmiarem kwasu siarkowego, w ilości zapewniającej obecność w roztworze po rozkładzie około 2 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3$, co gwarantuje uzyskanie pełnego przebiegu reakcji w przypadku właściwego doboru czasu reakcji, w zależności od uziarnienia użytego kolemanitu.

Wytworzona zawiesina poreakcyjna jest następnie poddawana operacji oddzielania wytrąconego gipsu a uzyskany filtrat, krystalizacji, po czym powstałe kryształy kwasu borowego są odwirowywane i suszone, natomiast ługi pokrystaliczne zawracane do procesu rozkładu rudy.

Działanie w powyższy sposób nadmiarem kwasu siarkowego na uleksyt peruwiański powoduje całkowity rozkład rudy zgodnie z reakcją:

2



Proces ten przebiega znacznie szybciej aniżeli analogiczna reakcja przy użyciu kolemanitu. Wytwarzanie w ten sposób kwasu borowego z uleksytu jest jednak niemożliwe, z następujących przyczyn:

— roztwór uzyskany po rozkładzie, obok kwasu borowego zawiera również rozpuszczony siarczan sodowy, którego nadmierne stężenie wytworzone w wyniku kumulacji w roztworach obiegowych, powoduje podczas oziębiania roztworu obok krystalizacji kwasu borowego również wypadanie uwodnionego siarczanu sodowego, co stwarza duże trudności w uzyskaniu produktu o odpowiedniej czystości,

— w wyniku oziębiania roztworu wytworzonego podczas rozkładu powstaje zawiesina kryształów kwasu borowego w formie błyszczących płatków o wyraźnie żółtym odcieniu; zawiesina taka nie sedymentuje a produkt po oddzieleniu od ługów pokrystalicznych zawiera dużo wilgoci, natomiast po wysuszeniu posiada postać śliskich, żółtych, lekkich blaszek o ciężarze nasypowym wynoszącym tylko około 200 kg/m³.

W celu umożliwienia produkcji prawidłowego kwasu borowego z uleksytu peruwiańskiego opracowano sposób wytwarzania eliminujący powyższe mankamenty i pozwalający na otrzymanie produktu

spełniającego odpowiednie wymagania co do postaci i składu.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że prawidłowy kwas borowy uzyskuje się jeżeli:

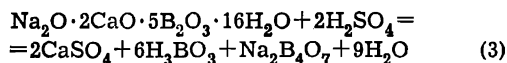
— rozkład uleksytu przeprowadzi się za pomocą kwasu siarkowego użytego w ilości stanowiącej wartość stechiometryczną względem tlenku wapnia a jednocześnie niedomiar względem trójtlenku boru zawartego w rudzie,

— filtrat uzyskany po rozdzieleniu zawiesiny po reakcyjnej przepuści się przez złożę kationitu słabo kwaśnego,

— wyciek z kolumny jonitowej pódda się korekcji pH a następnie oziębieniu dla przeprowadzenia krystalizacji kwasu borowego,

— zawieszinę kryształów kwasu borowego rozdzieli się na produkt wilgotny przeznaczony do suszenia oraz ługi pokrystaliczne, które zawróci się do procesu rozkładu uleksytu, po uprzednim usunięciu z nich siarczanu sodowego przy użyciu kationitu silnie kwaśnego.

Rozkład uleksytu kwasem siarkowym sposobem według wynalazku polega na takim prowadzeniu procesu aby zamiast reakcji (2) zachodziła następująca reakcja:



Proces przebiega w ten sposób jeżeli do ogrzanej do ok. 90°C zawiesiny uleksytu w wodzie lub ługach pokrystalicznych kwasu borowego wprowadza się powoli, podczas ciągłego mieszania stężony kwas siarkowy tak, aby pH zawiesiny obniżyło się z wyjściowej wartości około 7,0 do wartości końcowej około 6,1.

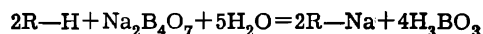
Stwierdzono doświadczalnie, że wartość pH zawiesiny stanowiąca funkcję stężenia czteroboranu sodowego i kwasu borowego — ulega obniżeniu do około 6,1 w miarę wzrostu stężenia kwasu borowego z około 5% H_3BO_3 w ługach pokrystalicznych do około 11% H_3BO_3 pod koniec reakcji, przy stężeniu czteroboranu sodowego dochodzącym do 4% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Z zakresie pH od 7,0—6,1 obserwuje się głównie reakcję kwasu siarkowego w wydzieleniu siarczanu wapnia i kwasu borowego aż do całkowitego związania wapnia zawartego w uleksycie, natomiast reakcja kwasu siarkowego z czteroboranem sodowym istniejącym w roztworze — przebiega w nieznacznym stopniu. Reakcja ta — z wydzieleniem kwasu borowego i siarczanu sodowego — zachodzi dopiero po dodaniu dalszej ilości kwasu siarkowego, co objawia się spadkiem pH do około 2,8 która to wartość odpowiada roztworowi o stężeniu ok. 15% H_3BO_3 , bez zawartości czteroboranu sodowego. Dodatek następnej porcji kwasu siarkowego powoduje wyraźny spadek pH w związku z pojawieniem się w roztworze wolnego kwasu.

Z przedstawionego przebiegu procesu wynika, że zjawisko rozkładu uleksytu tzn. przeprowadzenia zawartego w nim trójtlenku boru całkowicie w postać rozpuszczalną w wodzie — kończy się po osiągnięciu przez zawieszinę pH=6,1 a dalsze dodawanie kwasu siarkowego nie jest wskazane, ponieważ powoduje wytwarzanie siarczanu sodowego i ewen-

tualne pozostanie w roztworze określonego nadmiaru wolnego kwasu. Właśnie ta nadmiarowa ilość kwasu siarkowego decyduje o postaci kwasu borowego powstającego w procesie, ponieważ po zakończonej reakcji z tlenkiem wapnia i czteroboranem sodowym kwas działa na zanieczyszczenia organiczne zawarte w rudzie, które w warunkach $\text{pH} < 3,0$ oddziałują niekorzystnie na postać krystalizującego kwasu borowego. Przeprowadzenie rozkładu uleksytu zgodnie z reakcją (3) pozwala na otrzymywanie kwasu borowego nie zanieczyszczonego siarczanem sodowym w postaci kryształów o ciężarze nasypowym powyżej 500 kg/m³.

Zastosowanie przy produkcji kwasu borowego zamkniętego obiegu roztworów roboczych wymaga jednak przeprowadzenia dodatkowej operacji likwidacji czteroboranu sodowego zawartego w roztworze po rozkładzie, aby nie dopuścić do kumulacji tego związku a tym samym do zanieczyszczenia produktu boraksem. Z tego względu roztwór uzyskany z rozkładu uleksytu należy poddać procesowi wymiany jonowej przy użyciu kationitu słabo kwaśnego w celu dokonania następującej przemiany czteroboranu sodowego w dodatkową ilość kwasu borowego:

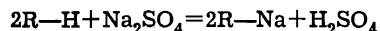


gdzie: RH oznacza formę wodorową kationitu słabo kwaśnego, a R—Na — formę sodową.

Uzyskany wyciek z kolumny jonitowej nadaje się do wytwarzania prawidłowego kryształu kwasu borowego, jeżeli pH roztworu jest $\geq 3,0$. Ponieważ w trakcie przepływu roztworu przez kolumnę jonitową, obok przemiany podstawowej zachodzi również oddziaływanie kationitu na zanieczyszczenia obecne w roztworze w postaci siarczanu magnezu, glinu i żelaza pochodzącego z uleksytu może dochodzić do obniżania się pH wycieku z kolumny do wartości poniżej 2,8.

Celem uzyskania prawidłowego kryształu kwasu borowego należy w tym przypadku przeprowadzić neutralizację roztworu przez dodatek niewielkiej ilości ługu sodowego, boraksu lub roztworu po rozkładzie uleksytu zawierającego czteroboran sodowy. Przedtem jednak ługi pokrystaliczne należy poddać oczyszczaniu od zawartości siarczanu sodowego, powstającego w niewielkich ilościach podczas rozkładu uleksytu, aby zabezpieczyć krążące roztwory przed kumulacją w nich tego związku.

Usuwanie siarczanu sodowego należy przeprowadzić za pomocą kationitu silnie kwaśnego, który przechodząc w formę sodową zgodnie z przemianą:



wyeliminuje z roztworu jony sodowe i wyzwoli równoważną ilość kwasu siarkowego. Wyciek z kolumny jonitowej stanowiący ługi pokrystaliczne kwasu borowego z zawartością kwasu siarkowego należy zwrócić do procesu rozkładu uleksytu, natomiast kationit silnie kwaśny jak również kationit słabo kwaśny użyty do likwidacji czteroboranu sodowego — należy poddać regeneracji za pomocą kwasu siarkowego.

Stężony roztwór kwasu borowego o $\text{pH} \geq 3,0$ poddany krystalizacji tworzy zawieszinę kryształów kwasu borowego w ługach pokrystalicznych, łatwą do rozdzielania przez sedimentację i wirowanie na produkt wilgotny przeznaczony do suszenia i ługi pokrystaliczne nadające się do sporządzenia zawiesiny uleksytu przed kolejnym cyklem rozkładu.

Przykład. Do 550 g ługów pokrystalicznych kwasu borowego zawierającego 5% H_3BO_3 i 0,4% H_2SO_4 wprowadzono 100 g uleksytu peruwiańskiego zawierającego 38,8% B_2O_3 . Wytworzoną zawieszinę o $\text{pH}=6,8$ ogrzano do 85°C i mieszając ciągle dozowano wolno przez 1 godzinę roztwór kwasu siarkowego o stęż. 96% H_2SO_4 w ilości 20 g uzyskując zawartość pH zawiesiny równą 6,1. Następnie zawieszinę przesączono uzyskując 60 g szlamu o zawartości 5% w postaci nadającej się do odmycia i 610 g filtratu o zawartości 10% H_3BO_3 , 3,8% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ i 0,6% Na_2SO_4 . 580 g powyższego filtratu wprowadzono do kolumny z kationitem słabo kwaśnym w formie wodorowej. Wyciek z kolumny zmieszano z 30 g pozostałego filtratu uzyskując 650 g roztworu o zawartości: 13,7% H_3BO_3 i 0,55% Na_2SO_4 oraz $\text{pH}=3,0$. Po oziębieniu tego roztworu do temperatury 20°C i filtracji powstałej zawiesiny kryształów, uzyskano 580 g ługów pokrystalicznych o zawartości: 5% H_3BO_3 i 0,6% Na_2SO_4 oraz 70 g kryształów kwasu borowego o zawartości 10% wilgoci. Ługi pokrystaliczne wprowadzono do kolumny z kationitem silnie kwaśnym w formie wodorowej, uzyskując wyciek z kolumny w ilości 550 g zawierający 5% H_3BO_3 i 0,4% H_2SO_4 . Kryształy wilgotne wysuszono uzyskując 60 g suchego kwasu borowego o ciężarze nasypowym 520 kg/m^3 . Kationity — słabo i silnie

kwaśny — poddano regeneracji za pomocą kwasu siarkowego w celu ponownego przeprowadzenia w formę wodorową.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasu borowego z rudy borowo-sodowo-wapniowej (uleksytu) przez rozkład kwasem siarkowym w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się przy użyciu kwasu siarkowego w ilości stanowiącej wartość stechiometryczną względem tlenku wapnia przy jednoczesnym niedomiarze względem trójtlenku boru zawartego w rudzie, w celu uzyskania zawiesiny o pH około 6, zawierającej wytrącony siarczan wapniowy w roztworze kwasu borowego i czteroboranu sodowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że uzyskany po oddzieleniu osadu siarczanu wapniowego roztwór zawierający kwas borowy i czteroboran sodowy poddaje się procesowi wymiany jonowej w podwyższonej temperaturze, korzystnie $80-90^\circ\text{C}$, przy użyciu kationitu słabokwaśnego, a wyciek z kolumny jonitowej poddaje się ewentualnej korekcji pH roztworem zawierającym czteroboran sodowy i ług sodowy lub inny czynnik alkaliczny w takiej ilości aby pH roztworu osiągnęło wartość $\geq 2,0$, korzystnie 3,0.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że wyciek z kolumny jonitowej po korekcji pH poddaje się oziębianiu, a wytworzoną zawieszinę kryształów kwasu borowego — rozdzieleniu na produkt wilgotny oraz ługi pokrystaliczne, które się przepuszcza przez złożę kationitu silnie kwaśnego, w celu usunięcia soli siarczanowych, szczególnie siarczanu sodowego, a następnie zwraca się do procesu rozkładu rudy.