



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

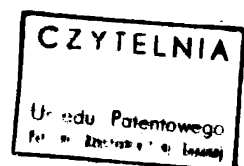
Int. Cl.⁴ C09C 1/06

Zgłoszono: 85 02 13 (P. 251949)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 85 12 17

Opis patentowy opublikowano: 1987 07 31



Twórcy wynalazku: Hubert Pisarski, Tadeusz Grzywaczewski, Marian Łuk,
Stanisław Malik, Alfred Sojka, Edmund Derwisz,
Janina Dacy, Kazimierz Cieplik

Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Chemiczne „Tarnowskie Góry”,
Tarnowskie Góry (Polska)

Sposób wytwarzania pigmentów barowo-cynkowych i nierozpuszczalnych w wodzie związków baru

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pigmentów barowo-cynkowych i nierozpuszczalnych w wodzie związków baru z barytów i związków cynku.

Wynalazek może mieć zastosowanie w fabrykach produkujących pigmenty barowo-cynkowe i związki baru a zwłaszcza litopon 30%, litopon 60%, węglan barowy i siarczan barowy.

Znanym sposobem wytwarzania pigmentów barowo-cynkowych i nierozpuszczalnych w wodzie związków baru jest redukcja barytu do siarczku barowego, ługowanie w wodzie otrzymanego siarczku barowego a następnie zużywanie części siarczku barowego do otrzymywania litoponu 30% i litoponów 60% przez strącenie odpowiednio siarczanem i chlorkiem cynkowym. Pozostałą część siarczku barowego przetwarza się za pomocą dwutlenku węgla, korzystnie odpadowego, w węglan barowy. Z części otrzymanego węglanu barowego przez działanie kwasem siarkowym uzyskuje się siarczan barowy.

Inny znany sposób wytwarzania pigmentów barowo-cynkowych i nierozpuszczalnych w wodzie związków baru polega również na redukcji barytu i ługowaniu w wodzie siarczku barowego, z którego części otrzymuje się litopony a część przetwarza się w chlorek barowy przy użyciu kwasu solnego i z roztworu chlorku barowego otrzymuje się węglan barowy przez strącenie odpowiednio węglanem sodowym i siarczanem sodowym lub kwasem siarkowym.

Otrzymane przez strącenie pigmenty barowo-cynkowe i nierozpuszczalne w wodzie związki baru odmywa się następnie od pozostałych produktów reakcji, suszy, pigmenty również praży i zmraża, a litopon 60% rozcieńcza siarczanem barowym lub litoponem 30%, oraz miele i pakuje.

W procesach otrzymywania pigmentów barowo-cynkowych i nierozpuszczalnych w wodzie związków baru powstają znaczne ilości ścieków, zawierających odpadowe produkty reakcji, z których tylko część jest wykorzystana, jak na przykład chlorek barowy z procesu otrzymywania litoponu 60%.

Sposób wytwarzania pigmentów barowo-cynkowych i nierozpuszczalnych w wodzie związków baru według wynalazku polega na tym, że dokonuje się redukcji barytu do siarczku barowego,

który wyługowuje się wodą, otrzymując roztwór siarczku barowego. Z części roztworu siarczku barowego otrzymuje się w znany sposób roztwór chlorku barowego przez działanie kwasem solnym, a z pozostałej części — litopon 30% przez strącenie, również w znany sposób, przy użyciu siarczanu cynkowego, oraz węglan barowy, przez strącenie węglanem sodowym. Strącenie węglanu barowego przeprowadza się z roztworów wodnych siarczku barowego o stężeniu 15–20% i węglanu sodowego o stężeniu 20–25% na gorąco, korzystnie w temperaturze 70–75°C, w ten sposób, aby przez cały czas trwania procesu występował w roztworze nadmiar węglanu sodowego a na końcu stosując nadmiar siarczku barowego korzystnie nie większy niż 1%. Uzyskaną mieszaninę roztworów siarczku sodowego i siarczku barowego oddziela się od zawiesiny węglanu barowego, korzystnie przez przeciwwąadowe mycie wodą i strąca z niej litopon wysokoprocentowy przy użyciu roztworu wodnego siarczanu cynkowego. W wyniku otrzymuje się siarczek cynkowy oraz siarczan barowy w postaci zawiesiny i siarczan sodowy rozpuszczony w wodzie.

Roztwór ten oddziela się od litoponu wysokoprocentowego i zużywa do otrzymywania siarczanu barowego przez strącenie roztworem wodnym chlorku barowego. W procesie tym powstaje odpadowy produkt reakcji wymiany, który wraz z wodami myjącymi jest odprowadzany do ścieków. Otrzymane pigmenty barowo-cynkowe i nierozpuszczalne w wodzie związki baru poddaje się dalszej obróbce znanymi metodami, aż do uzyskania produktów o postaci handlowej tj. odmywa się od pozostałych produktów reakcji, suszy, pigmenty również praży i zmraża a litopon wysokoprocentowy rozcieńcza siarczanem barowym lub litoponem 30%, a następnie miele i pakuje.

Zaletą wynalazku jest zmniejszenie zużycia kwasu solnego w produkcji pigmentów barowo-cynkowych i nierozpuszczalnych w wodzie związków baru, zmniejszenie ładunku substancji odpadowych w ściekach, powstających przy tej produkcji, a także wytworzenie węglanu barowego o własnościach korzystnych dla nowoczesnych metod produkcji szkła do specjalnych zastosowań w elektronice.

Przykład. Do zlewki w której znajduje się 2 dm³ roztworu węglanu sodowego o stężeniu 280 g/dm³ podgrzewanego do temperatury 75°C, doprowadza się w trakcie ciągłego mieszania 5 dm³ roztworu siarczku barowego o stężeniu 180 g/dm³, również podgrzanego do temperatury 75°C. Otrzymaną zawiesinę oddziela się od roztworu przez filtrację, dwukrotnie myje: pierwszy raz w 2 dm³ uprzednio przygotowanego wodnego roztworu siarczku sodowego o stężeniu 2,5 g/dm³ a drugi raz w 2 dm³ wody i za każdym razem odfiltrowuje. Otrzymany węglan barowy suszy się i miele. Uzyskuje się 1 kg węglanu barowego o następujących parametrach:

Zawartość:

Węglanu barowego	— 98,93%
Substancji nierozpuszczalnych w HCl	— 0,04%
Substancji redukujących jod w przel. na ZnS	— 0,033%
Siarki całkowitej w przel. na SO ₃	— 0,16%
Chlorków	poniżej 0,01%
Żelaza jako Fe ₂ O ₃	— 0,041%
Wody	— 0,26%

Przez połączenie roztworu z pierwszej filtracji z roztworem z filtracji po pierwszym myciu uzyskuje się 8 dm³ roztworu, zawierającego 45 g/dm³ siarczku sodowego i 5 g/dm³ siarczku barowego. Z roztworu tego strąca się litopon wysokoprocentowy roztworem siarczanu cynkowego o stężeniu 230 g/dm³ w obecności siarczanu kobaltu, jako wskaźnika. Zawiesinę litoponu oddziela się od roztworu przez filtrację, następnie suszy się, praży, zmraża, myje, suszy i miele. W wyniku uzyskuje się 0,5 kg litoponu 90%. Otrzymany litopon 90% miesza się z 0,5 kg litoponu 30% i uzyskuje 1 kg litoponu 60% o następujących parametrach:

Zawartość:

ZnS	— 60,6%
ZnO	— 0,26%
H ₂ O	— 0,24%
substancji rozp.	
w wodzie	— 0, 2%
pH zawiesiny wodnej	— 7
Białość	— 90,7 %

Roztwór siarczanu sodowego otrzymany z filtracji litopów wysokoprocentowego zadaje się roztworem chlorku barowego o stężeniu 190 g/dm^3 do całkowitego wytrącenia siarczanów. Otrzymaną zwiesinę odfiltruje się od roztworu, myje, suszy i miele. W wyniku uzyskuje się $0,97 \text{ kg}$ siarczanu barowego o następujących parametrach:

Zawartość:

BaSO_4	— 97,88%
substancji rozp. w wodzie	— 0,14%
żelaza	— 0,02%
metali ciężkich	brak
Białość	— 98,9%

W procesie tym otrzymuje się ścieki w ilości 13 dm^3 zawierające 40 g/dm^3 chlorku sodowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pigmentów barowo-cynkowych i nierozpuszczalnych w wodzie związków baru przez redukcję barytu do siarczku barowego, ługowanie w wodzie otrzymanego siarczku barowego, częściowe przetwarzanie siarczku barowego w chlorek barowy za pomocą kwasu solnego i używanie siarczku barowego do strącania litoponu 30% i węglanu barowego a chlorku barowego do strącania siarczanu barowego, w którym pigmenty i nierozpuszczalne w wodzie związki baru poddaje się po strąceniu dalszej obróbce znanymi metodami aż do uzyskania produktów handlowych, **znamienny tym**, że roztwór wodny siarczku barowego poddaje się reakcji z węglanem sodowym, oddziela węglan barowy, a powstały roztwór kieruje się do strącania litoponu wysokoprocentowego za pomocą wodnego roztworu siarczanu cynkowego, a uzyskany w tej reakcji i oddzielony roztwór siarczanu sodowego zużywa się do wytwarzania siarczanu barowego przez strącenie wodnym roztworem chlorku barowego przy czym odpadowy produkt tej reakcji wymiany odprowadza się do ścieków.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że 15–20% wodny roztwór siarczku barowego poddaje się reakcji z wodnym roztworem węglanu sodowego o stężeniu 20–25% w temperaturze $70\text{--}90^\circ\text{C}$ utrzymując przez cały czas strącania nadmiar węglanu sodowego a na końcu stosując nadmiar siarczku barowego, korzystnie nie większy niż 1%.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że siarczek barowy doprowadzony w nadmiarze przy strącaniu węglanu barowego oddziela się od niego wspólnie z powstałym w tym procesie roztworem siarczku sodowego i kieruje do strącania litoponu wysokoprocentowego przy użyciu wodnego roztworu siarczanu cynkowego, gdzie siarczek cynku jest współstrączany z siarczanem barowym.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odpadowy produkt reakcji wymiany odprowadzany jest do ścieków tylko jeden raz.