



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 271 691 A5

4(51) C 01 F 11/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 01 F / 317 616 2
(31) P3723320

(22) 11.07.88
(32) 15.07.87

(44) 13.09.89
(33) DE

(71) siehe (73)

(72) Jäger, Paul, DE

(73) Kali-Chemie AG, Hannover, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zur Abtrennung von Barium aus wasserlöslichen Strontiumverbindungen

(55) Fällung von Bariumionen mittels Schwefelsäure und basischer Strontiumverbindung

(57) Das erfindungsgemäße Verfahren zur Abtrennung von Barium aus wasserlöslichen Strontiumverbindungen umfaßt die Zugabe von wäßriger Schwefelsäure und einer basischen Strontiumverbindung zu einer wäßrigen Lösung, welche eine gelöste Strontiumverbindung und Bariumionen enthält, unter intensivem Rühren und das Abtrennen des ausgefallenen Feststoffes und Gewinnung einer an Barium abgereicherten Strontiumverbindung aus der Lösung. Die Zugabe der Schwefelsäure und der basischen Strontiumverbindung kann nacheinander, vorzugsweise portionsweise abwechselnd erfolgen, oder sie kann gleichzeitig erfolgen, wobei der pH-Wert im Reaktionsgemisch durch die Art der Dosierung im wesentlichen im Bereich von etwa 3 bis etwa 10 gehalten wird. Das Verfahren kann kontinuierlich oder batchweise durchgeführt werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Abtrennung von Barium aus wasserlöslichen Strontiumverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) in eine wäßrige Lösung, welche eine gelöste Strontiumverbindung und Bariumionen enthält, unter intensivem Rühren wäßrige Schwefelsäure und eine basische Strontiumverbindung zugibt, wobei man entweder
 - I) die Schwefelsäure und die basische Strontiumverbindung nacheinander, vorzugsweise portionsweise abwechselnd, zugibt, wobei die Schwefelsäurezugabe bis zu einem Absinken des pH-Werts von nicht unter etwa 3 und die Zugabe der basischen Strontiumverbindung bis zu einem Ansteigen des pH-Werts bis maximal etwa 10 erfolgt oder
 - II) die Schwefelsäure und die basische Strontiumverbindung gleichzeitig zugibt, wobei der pH-Wert im Reaktionsgemisch durch die Art der Dosierung im wesentlichen im Bereich von etwa 3 bis etwa 10 gehalten wird
 - und
 - b) anschließend ausgefallenen Feststoff von der Lösung abtrennt und aus der Lösung eine an Barium abgereicherte Strontiumverbindung gewinnt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als gelöste Strontiumverbindung ein anorganisches Strontiumsalz, vorzugsweise ein Strontiumhalogenid, insbesondere Strontiumchlorid einsetzt.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Schwefelsäure einer Konzentration bis etwa 2 molar, vorzugsweise bis 0,5 molar, einsetzt.
4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als basische Strontiumverbindung SrCO_3 , SrO und/oder $\text{Sr(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit $n = 0-8$, bevorzugt $\text{Sr(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt.
5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man in kontinuierlicher Verfahrensweise
 - a) in eine Reaktor unter intensivem Rühren die die gelöste Strontiumverbindung und Bariumionen enthaltende Lösung, die wäßrige Schwefelsäure und eine basische Strontiumverbindung fortlaufend portionsweise abwechselnd oder gleichzeitig zugibt, und man aus dem Reaktor kontinuierlich oder satzweise eine der Eindosierung dieser Ausgangsstoffe entsprechende Menge der Reaktionsmischung abzieht und
 - b) ausgefallenen Feststoff von der abgezogenen Reaktionsmischung abtrennt und aus der verbleibenden Lösung eine an Barium abgereicherte Strontiumverbindung gewinnt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Barium aus wasserlöslichen Strontiumverbindungen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Das wichtigste Mineral, das als Rohstoff zur Herstellung von Strontiumverbindungen dient, ist Coelestin. Es besteht vorwiegend aus SrSO_4 und ist gewöhnlich mit Bariumverbindungen verunreinigt. Zur Verwendung von Strontiumverbindungen in gewissen Bereichen der Technik, z. B. bei der Beschichtung von Fernsehbildröhren und auch in der Medizin, werden häufig weitgehend bariumfreie Strontiumsalze benötigt. Daher ist es notwendig, den durch das natürliche Vorkommen bedingten Gehalt an Barium in Strontiumsalzen abzutrennen. Es sind bereits Verfahren zur Reduzierung des Bariumgehaltes in Strontiumverbindungen bekannt. Nach H. Caron und D. Raquet, Bull. Soc. Chim. (4), 3, Seite 493 bis 495 (1908) läßt sich der Bariumgehalt einer mit 25% BaCl_2 verunreinigten SrCl_2 -Lösung durch Zugabe von SrSO_4 , 48 stündiges Stehen und anschließendes Filtrieren auf 1% absenken. Die weitere Abreicherung erfolgt durch Fällung mit $\text{K}_2\text{CrO}_4/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Bei diesem Verfahren kann eine Verunreinigung des bariumarmen Produktes mit dem toxischen Chromat auftreten.

L. Barthe und E. Falières, Bull. Soc. Chim. (3), 7, Seite 104 bis 108 (1892) berichten von einigen Verfahren zur Bariumabtrennung aus Strontiumverbindungen, die zu unbefriedigenden Ergebnissen geführt haben. Dazu gehört die Umsetzung mit Hexafluorokieselsäure, Carbonaten, Sulfaten (u. a. SrSO_4) und mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration. Diese Autoren empfehlen ein Verfahren der Abtrennung von Barium durch Zugabe von SrSO_4 zu einer stark salzsauren BaCl_2 -haltigen Lösung von SrCl_2 . Dieses Verfahren erfordert jedoch eine mehrtägige Nachreaktionsphase.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Abtrennung von Barium aus wasserlöslichen Strontiumverbindungen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile der vorbekannten Verfahren wie unvermeidbar lange Nachreaktionsphasen und Einbringen von toxischen Stoffen überwindet. Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Abtrennung von Barium aus wasserlöslichen Strontiumverbindungen gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Abtrennung von Barium aus wasserlöslichen Strontiumverbindungen ist dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) in eine wäßrige Lösung, welche eine gelöste Strontiumverbindung und Bariumionen enthält, unter intensivem Rühren wäßrige Schwefelsäure und eine basische Strontiumverbindung zugibt, wobei man entweder
 - I) die Schwefelsäure und die basische Strontiumverbindung nacheinander, vorzugsweise portionsweise abwechselnd zugibt, wobei die Schwefelsäurezugabe bis zu einem Absinken des pH-Wertes von nicht unter etwa 3 und die Zugabe der basischen Strontiumverbindung bis zu einem Ansteigen des pH-Werts bis maximal etwa 10 erfolgt, oder
 - II) die Schwefelsäure und die basische Strontiumverbindung gleichzeitig zugibt, wobei der pH-Wert im Reaktionsgemisch durch die Art der Dosierung im wesentlichen im Bereich von etwa 3 bis 10 gehalten wird

und

- b) anschließend ausgefallenen Feststoff von der Lösung abtrennt und aus der Lösung eine an Barium abgereicherte Strontiumverbindung gewinnt.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Behandlung von wasserlöslichen Strontiumsalzen, insbesondere anorganischen Salzen, beispielsweise Strontiumhalogeniden wie SrBr_2 , SrCl_2 , anderen organischen wasserlöslichen Salzen wie $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ usw. und wird bevorzugt zur Behandlung von SrCl_2 eingesetzt.

Als wäßrige Schwefelsäure wird insbesondere eine verdünnte Schwefelsäure mit einer Konzentration bis etwa 2molar, z. B. von etwa 0,01 bis 2molar, bevorzugt mit einer Konzentration bis 0,5molar verwendet.

Unter der basischen Strontiumverbindung wird erfindungsgemäß jede Strontiumverbindung verstanden, die in wäßriger Lösung einen pH-Wert > 7 besitzt. Bevorzugt wird SrCO_3 , SrO und/oder $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit $n = 0-8$ beispielsweise $\text{Sr}(\text{OH})_2$ oder $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, insbesondere bevorzugt $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, eindosiert. Die basische Strontiumverbindung kann in festem, suspendiertem oder gelöstem Zustand in den Reaktor gegeben werden. Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren die Zugabe einer festen, basischen Strontiumverbindung.

Bei der Eindosierung der verdünnten Schwefelsäure und der basischen Strontiumverbindung ist für eine intensive Durchmischung des Reaktorinhalts zu sorgen.

Eine intensive Durchmischung kann beispielsweise mit einem mit hoher Drehzahl laufenden mechanischen Rührer erfolgen. Im erfindungsgemäßen Verfahren können die Schwefelsäure und die basische Strontiumverbindung nacheinander, vorzugsweise portionsweise abwechselnd, zugegeben werden. Der pH-Wert der Reaktionsmischung soll bei Zugabe der Schwefelsäure nicht unter etwa 3 sinken und bei Zugabe der basischen Strontiumverbindung bis max. etwa 10 ansteigen, d. h. die Reaktionsmischung soll während der Schwefelsäurezugabe nicht saurer werden, als einem pH-Wert von etwa 3, und während der Basenzugabe nicht basischer, als einem pH-Wert von etwa 10 entspricht; die Kontrolle kann beispielsweise mit handelsüblichen pH-Einstabelektroden erfolgen.

In einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Schwefelsäure und die basische Strontiumverbindung gleichzeitig zugegeben, d. h. unter intensivem Rühren werden Schwefelsäure und basische Strontiumverbindung gleichzeitig in den Reaktor eindosiert. Durch entsprechende Gestaltung des Reaktors kann die Einspeisung über Düsen, Vibrorinnen oder andere Vorrichtungen zum Eintragen der Komponenten erfolgen, wobei die Komponenten unmittelbar nebeneinander, bevorzugt aber in größerem Abstand voneinander in den Reaktor eindosiert werden. Der pH-Wert in der Vorlage wird durch die Art der Dosierung im wesentlichen im Bereich von etwa 3 bis etwa 10 gehalten.

Im Anschluß an die Zugabe der Schwefelsäure und basischen Strontiumverbindung in Stufe a), unabhängig davon, ob diese gemäß I) nacheinander oder gemäß II) gleichzeitig zugeführt wurden, wird in Stufe b) ausgefallener Feststoff von der Lösung abgetrennt.

Bevorzugt wird sofort im Anschluß an die Stufe a) in der Stufe b) der ausgefallene Feststoff von der Lösung abgetrennt. Diese Abtrennung erfolgt in an sich bekannter Weise, z. B. durch Filtrieren oder Zentrifugieren. Aus der erhaltenen feststofffreien Lösung kann eine an Barium abgereicherte Strontiumverbindung gewonnen werden, entweder durch physikalische Methoden, z. B. durch Verdampfungskristallisation oder durch den Fachmann bekannte chemische Reaktionen unter Bildung von schwerlöslichen Strontiumsalzen.

Vor Abtrennung des Feststoffes in Stufe b) kann gewünschtenfalls, ggf. unter weiterem Rühren der Reaktionsmischung, eine Nachreaktionsphase von wenigen Stunden, etwa bis zu 3 Stunden vorgesehen werden.

Die Konzentration, in welcher die wasserlöslichen Strontiumverbindungen im erfindungsgemäßen Verfahren vorliegen können, ist abhängig von der Art des verwendeten Salzes. Die obere Grenze wird durch die Sättigungskonzentration festgelegt; untere Grenze ist etwa $1/10$ der Sättigungskonzentration. Gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn man von wäßrigen Strontiumsalzlösungen mit einer Konzentration im Bereich etwa $1/10$ bis etwa $4/5$ der Sättigungskonzentration ausging. Erfindungsgemäß kann das Verfahren zur Abtrennung von Barium nicht nur batchweise, sondern — mit den gleichen Randbedingungen hinsichtlich pH-Wert der Reaktionsmischung, Art und Konzentration der Ausgangsverbindungen usw. — auch kontinuierlich durchgeführt werden. Diese Variante ist dadurch gekennzeichnet, daß man in kontinuierlicher Verfahrensweise

- a) in einen Reaktor unter intensivem Rühren die die gelöste Strontiumverbindung und Bariumionen enthaltende Lösung, die wäßrige Schwefelsäure und eine basische Strontiumverbindung fortlaufend portionsweise abwechselnd, oder kontinuierlich oder Satzweise gleichzeitig zugibt, und man aus dem reaktor kontinuierlich oder satzweise eine der Eindosierung dieser Ausgangsstoffe entsprechende Menge der Reaktionsmischung abzieht und
- b) ausgefallenen Feststoff von der abgezogenen Reaktionsmischung abtrennt und aus der verbleibenden Lösung eine an Barium abgereicherte Strontiumverbindung gewinnt.

Sowohl bei der batchweisen als auch bei der kontinuierlichen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Umsetzung bevorzugt bei Raumtemperatur oder etwas niedriger, bis etwa 10°C herab, durchgeführt.

Ein überraschendes Ergebnis bei erfindungsgemäßer Durchführung der Abtrennung von Barium aus wasserlöslichen Strontiumsalzen ist der geringe Zeitbedarf, der zur Erzielung filtrier- oder zentrifugierbarer, bariumangereicherter Feststoffe notwendig ist. Bevorzugt wird sogar auf jede Nachreaktionsphase verzichtet.

Angesichts der erwähnten geringen Wirksamkeit des vorbekannten Verfahrens zur Bariumabtrennung von gelösten Strontiumverbindungen überrascht auch die hohe Reinheit des Produktes aus dem erfindungsgemäßen Verfahren, bei dem — ohne die Verwendung des toxischen Chromats — eine Abreicherung beispielsweise von etwa 0,5 g Ba/100 g SrCl_2 auf 0,001 g Ba/100 g SrCl_2 gelingt. Neben dem Verzicht auf toxische Hilfsstoffe ist als weiterer vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens anzuführen, daß die Durchführung bevorzugt bei Raumtemperatur erfolgt, somit keine Wärmeenergie benötigt wird.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Strontiumverbindungen sind unter anderem verwendbar für die Herstellung von pharmazeutischen Präparaten, in der Pyrotechnik und bei der Glasherstellung.

Ausführungsbeispiel

In den folgenden Beispielen wird das erfindungsgemäße Verfahren weiter erläutert, ohne daß es in seinem Umfang eingeschränkt werden soll.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

500g einer 21,9 Gew.-% SrCl_2 enthaltenden Strontiumchloridlösung wurden bei Raumtemperatur 4 h lang mit 460 g frisch gefälltem SrSO_4 geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren ergab die Analyse, daß der Bariumgehalt der Strontiumchloridlösung von 2 g Ba/100 g SrCl_2 auf 0,85 g Ba/100 g SrCl_2 gesenkt worden war.

Beispiel 2 (portionsweise nacheinander abwechselnde Einspeisung der Komponenten):

In eine 35,5 Gew.-% SrCl_2 enthaltende Strontiumchloridlösung von 1435 g mit einem pH-Wert von 6,4 wurde bei Raumtemperatur unter intensivem Rühren eine 0,5 molare Schwefelsäure eingetropft, bis der pH-Wert 6,0 betrug. Nun wurde bis zum pH-Wert 9 festes $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ zugesetzt. Anschließend dosierte man wieder 0,5 molare Schwefelsäure bis zum pH-Wert 6 zu. Danach wieder $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bis zum pH-Wert 9 usw. Nach 25 derartigen Cyclen waren insgesamt 140 ml der Schwefelsäure und 9,6 g des Sr-Salzes der Reaktionslösung zugeführt worden. Nach einer Stunde Nachrühren wurde filtriert. Die Analyse ergab, daß der Bariumgehalt, der zunächst 0,257 g Ba/100 g SrCl_2 betrug, im Filtrat der Reaktionsmischung auf 0,032 g Ba/100 g SrCl_2 gesenkt worden war.

Beispiel 3 (gleichzeitige Einspeisung der Komponenten): In eine Strontiumchloridlösung mit 232 g SrCl_2 /l wurden unter intensivem Rühren bei Raumtemperatur 0,5 molare Schwefelsäure und festes $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ fortlaufend binnen 2 h eindosiert. Der pH-Wert der Reaktionsmischung wurde zwischen 3 und 4 gehalten. Anschließend wurde sofort zentrifugiert. Der Gehalt an Barium, der zunächst 0,5 g Ba/100 g SrCl_2 betrug, konnte auf 0,001 g Ba/100 g SrCl_2 in der überstehenden Lösung nach dem Zentrifugieren gesenkt werden.