

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55630

Patent dodatkowy
do patentu 51 472

Zgłoszono: 01. VII. 1965 (P 109 846)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20. IX. 1968

Kl. ~~12 m, 11/26~~

MKP C 01 f

UKD 661. 842. 321

Współtwórcy wynalazku: prof. dr inż. Czesława Troszkiewicz, dr inż. Romuald Bogoczek, mgr inż. Zbigniew Wałaszek, inż. Jan Fioła, inż. Bronisław Dąbrowski, inż. Leopold Haczek

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Tarnowskie Góry”, Tarnowskie Góry (Polska)

Sposób równoczesnego wytwarzania soli barowej w postaci azotanu oraz siarczku sodowego

1

Przedmiotem patentu nr 51472 jest sposób równoczesnego wytwarzania siarczku sodowego i soli barowej w postaci chlorku z ekstraktu wodnego otrzymanego ze spieku po redukcyjnym prażeniu barytu, na drodze wymiany jonowej.

Według tego sposobu ekstrakt wodny przepuszcza się przez kolumnę z silnie kwasowym kationitem nasyconym uprzednio kationem sodowym.

Wyciek z kolumny, wolny od jonu barowego, poddaje się odparowaniu w celu uzyskania siarczku sodowego, a kolumnę, po przemyciu wodą, eluuje się gorącym roztworem chlorku sodowego o stężeniu około 4 n.

Eluat, ewentualnie odbierany frakcyjnie, pozostawia się do krystalizacji chlorku barowego, a po oddzieleniu kryształu, ługi macierzyste uzupełnia chlorkiem sodowym do stężenia około 4 n i stosuje w następnym cyklu pracy.

Stwierdzono, że w oparciu o wyżej opisaną zasadę przeprowadzania siarczku barowego w sól barową o innym anionie na drodze wymiany jonowej na odpowiednim kationicie i eluowanie jonów barowych solą zawierającą pożądaną anion, można uzyskać równocześnie z siarčkem sodowym azotan barowy, jeżeli w czasie procesu zachowa się takie warunki, które uniemożliwią wytrącanie się azotanu barowego na kationicie.

Sposobem według wynalazku, przez kolumnę wypełnioną kationitem przepuszcza się (jak według patentu nr 51472) najpierw ekstrakt wodny otrzy-

2

many ze spieku po redukcyjnym prażeniu barytu i zawierający siarček baru, a z uzyskanego wycieku uzyskuje się siarček sodu, po czym kolumnę eluuje się roztworem azotanu sodowego o ściśle określonym pH.

Stwierdzono, że w procesie należy stosować azotan sodowy o stężeniu około 2,5 n. Powyżej tego stężenia zachodzi krystalizacja azotanu barowego w jonicie. Niższego stężenia nie należy stosować ze względu na gorszą wydajność krystalizacji azotanu barowego z wycieku. Wyciek odbiera się frakcjami. Pierwsze frakcje bogate w bar, po oziębieniu wydzielają kryształy azotanu barowego.

Ze względu na konieczność dokładnego wyeluwania baru z kolumny, gdyż to jest warunkiem otrzymania w następnym cyklu siarczku sodowego nie zanieczyszczonego barem, konieczne jest dalsze eluowanie kolumny roztworem azotanu sodowego mimo, że odbiera się frakcje zbyt ubogie w bar, aby można było z nich wykrystalizować azotan barowy.

Okazało się, że zakwaszenie roztworu azotanu sodowego kwasem azotowym przyspiesza uwalnianie kolumny z jonitem od baru, a tym samym zmniejsza objętość wycieku ubogiego w bar. Jednakże zbyt silne zakwaszenie kwasem azotowym powoduje zaburzenia występujące zarówno w okresie eluowania baru z kolumny jak i w następnym cyklu pracy, w którym wydziela się na jonicie siarkowodor, częściowo ulegający utlenieniu z wy-

dzieleniem siarki elementarnej zatykającej jonit. Ujemne zjawiska nie występują jak się okazało, jeżeli zakwaszenie roztworu azotanu sodowego kwasem azotowym jest ograniczone do pH o wartości około 3. Praktycznie można posługiwać się do eluowania baru roztworem azotanu sodowego zakwaszonym w granicach wartości $\text{pH} = 3-4$.

Ubogie w bar frakcje wycieku zawierające głównie azotan sodowy, popłuczki i ługi pokrystaliczne, z których nawet przy zwiększeniu stężenia azotanu sodowego nie udaje się osiągnąć dalszej krystalizacji azotanu barowego, można wykorzystać dwójako. Albo ciecze te po uzupełnieniu stężenia azotanu barowego jak i zakwaszeniu kwasem azotowym jak wyżej, stosuje się w początku okresu eluowania baru z kolumny, po czym eluuje się dalej świeżym roztworem azotanu sodowego. Można również wytrącić z tych cieczy bar, zwłaszcza węglanem sodowym, co jest bardzo korzystne, gdyż osiąga się powrotny roztwór azotanu sodowego wolny od baru, który po zakwaszeniu kwasem azotowym i uzupełnieniu stężenia stosuje się bez ograniczeń do eluowania baru z kolumny, na równi ze świeżym roztworem, w następnym cyklu pracy. Otrzymany przy tym węglan barowy stanowi zarówno cenny produkt handlowy jak i półprodukt do produkcji innych soli baru np. można go rozpuścić w kwasie azotowym i wykrystalizować azotan barowy.

Przykład. Do kolumny kationitowej o średnicy 40 mm i wysokości 1000 mm wypełnionej kationitem z sulfonowanego polistyrenu, o nazwie Zerolit 225, do wysokości 800 mm, ogrzewanej do 80° za pomocą płaszcza, w którym krążyła gorąca woda, wprowadzono górą, ogrzaną do 80° i odsączony od siarki elementarnej produkt ługowania wodą, poredukcyjnego spieku siarczanu baru z węglem, stanowiący głównie wodny roztwór siarczku barowego o stężeniu 12%, w ilości 830 ml.

Z kolumny uchodził roztwór siarczku sodowego, który po zagęszczeniu przez odparowanie tworzył produkt stały o właściwościach zgodnych z normą.

Następnie kolumnę przemywano gorącą wodą w kierunku od dołu do góry tak długo, aż wyciek przestał zawierać jony siarczkowe, po czym wprowadzono górą do kolumny 2,5 n to jest około 19%-owy roztwór azotanu sodowego, zakwaszony kwasem azotowym do $\text{pH} = 3,0$ i o temperaturze 80° , w ilości około 5 litrów, odbierając wyciek frakcjami po 300 ml. Kolumna po przemyciu wodą w ilości około 2 litrów, nadawała się do ponownego przyjęcia technicznego roztworu siarczku barowego. Po ochłodzeniu wycieku z pierwszych 10 frakcji wykrystalizował azotan barowy, który po odsączeniu i przemyciu wodą destylowaną suszono w temperaturze 130° , otrzymując około 150 g produktu o zawartości 99,7% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Do poszczególnych frakcji wycieku dodano krystalicznego azotanu sodowego w ilości równoważnej do ilości wykrystalizowanego $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ aby utworzyć ponownie roztwór o stężeniu 2,5 n, który stosowano w następnym cyklu pracy do eluacji baru z kolumny.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania soli barowej w postaci azotanu oraz siarczku sodowego przez przepuszczanie ekstraktu wodnego otrzymanego ze spieku po redukcyjnym prażeniu barytu przez kolumnę z silnie kwasowym kationitem nasyconym uprzednio kationem sodowym, poddawanie otrzymanego wycieku, wolnego od jonu barowego, odparowaniu w celu uzyskania siarczku sodowego, następne eluowanie kolumny, po uprzednim przemyciu jej wodą, gorącym roztworem soli sodowej zawierającej anion odpowiadający anionowi pożądanej soli barowej według patentu nr 51472, **znamienny tym**, że do eluowania kolumny nasycionej jonem barowym stosuje się roztwór azotanu sodowego o stężeniu około 2,5 n, zakwaszony kwasem azotowym do $\text{pH} = 3-4,5$, a z eluatu krystalizuje się azotan barowy.