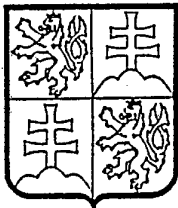


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 276 111

(11) Číslo dokumentu :

(21) Číslo přihlášky : 155-90.X

(22) Přihlášeno : 11 01 90

(30) Prioritní data : 13 01 89 - DE -
89/3900878

(13) Druh dokumentu : B 6

(51) Int. Cl.⁵ :
C 01 F 11/32

(40) Zveřejněno : 16 07 91

(47) Uděleno : 21 02 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 15 04 92

(73) Majitel patentu : KALI-CHEMIE AG, HANNOVER (DE)

(72) Původce vynálezu : PORTA JACOPO, QUERCETA (IT)

(54) Název vynálezu : Způsob oddělování baria ze solí stroncia
rozpuštěných ve vodě

(57) Anotace :

Barium se ze solí stroncia rozpuštěných ve
vodě odděluje pomocí síranu alkalického
kovu.

Vynález se týká způsobu oddělování baria ze solí stroncia rozpuštěných ve vodě.

Nejdůležitějším nerostem, sloužícím jako surovina k získávání sloučenin stroncia, je coelestin. Skládá se převážně ze síranu stroncia a obvykle je znečištěn sloučeninami baria. Sloučeniny stroncia se používají v různých oblastech techniky, například při výrobě obrazovek pro barevné televize a keramických permanentních magnetů a jako přísada do zubních past. Pro tyto účely je žádoucí barium, které se ve sloučeninách stroncia běžně vyskytuje, oddělit.

Vhodné způsoby pro oddělování baria od sloučenin stroncia byly hledány již dlouhou dobu. Jako jediná technologicky využitelná metoda k oddělování baria od solí stroncia bylo dlouho známé srážení chromanem. Chromany jsou ovšem toxické a proto musí být náročnými čistícími operacemi odstraněny ze získaných solí stroncia. Jiná technologicky použitelná metoda byla popsána v DE zveřejněné přihlášce 1816891. Zde se barium odděluje sloučeninou $\text{SrSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, která může být případně připravena i metodou in situ přidavkem kyseliny sírové. Tento způsob oddělování baria není ovšem jednoduché provádět, protože dihydrát síranu strontnatého se tvoří pouze za určitých a přesně definovaných reakčních podmínek.

Doposud známé způsoby k oddělování baria ze sloučenin stroncia rozpuštěných ve vodě mají tu nevýhodu, že se buď provádějí za pomoci toxických látek nebo nejsou technicky jednoduše proveditelné.

Cílem vynálezu bylo vyvinout takový technicky použitelný způsob oddělování baria ze solí stroncia, který by odstranil nevýhody doposud známých způsobů.

Cíle bylo dosaženo a nedostatky dosavadních známých způsobů byly odstraněny způsobem oddělování baria ze solí stroncia podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se:

- a) sráží pevné látky přidáním síranu alkalického kovu do vodného roztoku soli stroncia obsahující barium, který vykazuje $\text{pH} \neq 1$ až 10, načež se
- b) oddělí vysrážené pevné látky, z roztoku
- c) a z roztoku se získají soli stroncia chuzené bariem.

Jako ve vodě rozpustné soli stroncia, jejichž vodný roztok se při provádění způsobu podle vynálezu používá, se uvádějí takové soli, jejichž rozpustnost ve vodě při teplotě okolí je větší než 10 g v 100 cm³.

Lze používat organických solí stroncia, například octan. Přednostně se však používají anorganické soli stroncia, například dusičnan strontnatý nebo halogenidy s výjimkou fluoridů, například SrCl_2 nebo SrBr_2 . Zvláště výhodné je použít vodný roztok SrCl_2 . Způsob získávání takových roztoků je pro odborníka známý. Například lze odpovídající soli, obsahující navíc sloučeniny baria nebo jejich hydráty rozpustit ve vodě.

Koncentrace solí stroncia ve vodném roztoku se může pohybovat v širokém rozmezí, například od 1 % hmotnosti až do koncentrace nasyceného roztoku. Koncentrace soli stroncia s výhodou leží v rozmezí od 5 % hmotnosti do 80 % koncentrace nasyceného roztoku, zvláště pak od 10 % hmotnosti do 80 % koncentrace nasyceného roztoku.

Pod pojmem sírany alkalických kovů se při způsobu podle vynálezu rozumí sírany a hydrogensírany prvků 1.A skupiny Periodického systému prvků a síran amonný; přednostně se používají síran draselný a sodný. Zvláště pak se používá síran sodný. Tyto soli se mohou používat jak v bezvodém stavu, tak i ve formě svých hydrátů. Sírany alkalických kovů mohou být použity ve formě pevné látky, suspenze ve vodě nebo jako vodné roztoky. Přednostně se však používají ve formě svých vodných roztoků. Jejich koncentrace se pohybuje v širokém rozmezí, například mezi 0,5 % hmotnosti až do koncentrace nasyceného roztoku. Přednostně se používá roztok síranu alkalického kovu, kde obsah síranu leží v rozmezí 0,5 až 15 % hmotnosti, zvláště pak 1 až 10 % hmotnosti.

Absolutní množství síranu alkalického kovu, závisí na požadavcích na čistotu produktu. Pokud se přidá méně než 100 % množství síranu alkalického kovu, které je stechiometricky nutné k úplnému oddělení baria, je účinnost oddělení baria poměrně malá. Pokud se ovšem přidá příliš velký přebytek síranu alkalického kovu, například více než 800 % množství, které je stechiometricky nutné k úplnému oddělení baria, bude způsob neekonomický, neboť spolu s oddělovanou pevnou látkou se bude kromě baria vylučovat také stroncium. Dobrých výsledků je dosaženo, pokud se síran alkalického kovu přidává v množství, které činí 100 až 800 %, zejména pak 300 až 600 %, množství, které je stechiometricky nutné k úplnému oddělení baria.

K úpravě hodnot pH se používá podle původní hodnoty pH vodného roztoku soli stroncia kyselina nebo zásada organická nebo anorganická. Pokud se používá kyselina, přednostně se používá taková kyselina, jejíž anion odpovídá aniontu soli stroncia; jako zásada se například používají alkalické hydroxidy, například hydroxid sodný nebo alkalické louhy.

Přednostně se používají zásadité sloučeniny stroncia, jako například uhličitán strontnatý nebo oxid strontnatý, zvláště však hydroxid strontnatý nebo jeho hydrát, jako například oktahydrát, protože při použití těchto sloučenin nejsou do reakční směsi vnášeny žádné cizí ionty.

Kyselina nebo zásada se přidává k vodnému roztoku soli stroncia nebo k síranu alkalického kovu. Velmi dobrých výsledků se dosahuje upravuje-li se pH roztoku soli stroncia na hodnotu asi 2 až 6. Zvláště vhodná je oblast pH 2 až 4. Pokud je použit roztok chloridu strontnatého, je velmi vhodné upravovat pH kyselinou chlorovodíkovou. Pokud se vedle roztoku soli strontnatých upravuje také pH roztoku síranu alkalického kovu, potom se pH tohoto roztoku výhodně upravuje na hodnotu 2 až 6.

Sůl stroncia se zvláště nízkým obsahem baria, například s obsahem baria pod 0,01 g na 100 g soli stroncia, se získá v případě, kdy se přidává síran alkalického kovu do vodného roztoku soli stroncia takovým způsobem, že za hodinu se přidá 30 až 600 %, zejména 50 až 400 %, množství stechiometricky nutného k úplnému oddělení baria.

Potom se vysrážená pevná látka z roztoku oddělí. Toto oddělení se provádí známými způsoby, jako například filtrací, dekantací nebo centrifugací. Oddělení pevné látky lze provést bezprostředně po jejím vysrážení. Popřípadě se může mezi vysrážením a oddělením pevné látky zařadit ještě poreakční fáze, která trvá až 24 hodin, zejména 2 až 15 hodin.

V průběhu srážení je výhodné reakční směs promíchávat. V průběhu poreakční fáze však míchání nutné není.

Dále je výhodné upravit pH roztoku před oddělením pevné látky na alkalickou reakci, zejména na hodnotu pH 7,5 až 9. Toho je možné dosáhnout pomocí známých anorganických zásad, například alkalického hydroxidu nebo louhu. Zvláště výhodné je však použití zásaditých sloučenin stroncia, například uhličitanu strontnatého, oxidu strontnatého nebo/a hydroxidu strontnatého, popřípadě jeho hydrátu. Zvláště vhodné je použití hydroxidu strontnatého. Zásaditá sloučenina stroncia může být do roztoku přidávána v pevném, suspendovaném nebo rozpuštěném stavu. Tato úprava hodnoty pH v alkalické oblasti, zvláště pomocí hydroxidu strontnatého, má tu výhodu, že pevná látka vysrážená ve stupni a / může být filtrována zvýšenou rychlostí a kromě toho, pokud byl vodný roztok soli stroncia obsahující barium znečištěn ještě sloučeninami hliníku nebo železa, oddělí se i tyto sloučeniny.

Tímto způsobem se tedy z roztoku soli stroncia rozpuštěných ve vodě oddělí jak barium, tak železo nebo/a hliník.

Z filtrátu, získaného ve stupni b /, lze získat pouze sůl obohacenou bariem. Toho lze dosáhnout například fyzikálními metodami, jako je krystalizace odpařováním, nebo známými chemickými reakcemi za vzniku špatně rozpustných solí stroncia.

Způsob podle vynálezu se dá provádět nejen vsázkově, ale i kontinuálně nebo polokontinuálně. Kontinuální nebo polokontinuální způsob provedení se vyznačuje tím, že k roztoku

získanému ve stupni a /, který obsahuje vyloučenou pevnou látku, se přivádí kontinuálně nebo polokontinuálně vodný roztok soli obsahující barium a síran alkalického kovu a odvádí se takové množství reakční směsi, které se rovná množství přivedených komponent. Toto lze provádět například pomocí přepadu.

Soli stroncia neobsahující barium se používají jako takové; chlorid strontnatý se například používá jako přísada do zubních past.

Získané soli stroncia, které neobsahují barium, jsou dále cennými meziprodukty pro výrobu obrazovek pro barevné televizory, pro výrobu permanentních keramických magnetů a pro výrobu katalyzátorů.

Je výhodou, že se způsob podle vynálezu provádí bez dodávání tepelné energie, neboť se provádí při teplotě okolí. Další předností je, že při provádění tohoto způsobu není nutné používat toxické sloučeniny. Kromě toho je uvedený způsob podle vynálezu lehce proveditelný, a proto je vhodný pro technologické účely.

Způsob podle vynálezu je blíže objasněn v následujícím příkladě, který však rozsah vynálezu nijak neomezuje.

Příklad

Chlorid strontnatý, který obsahoval příměsi baria v množství 0,5 g baria na 100 g chloridu strontnatého, byl rozpuštěn ve vodě tak, že bylo získáno 12 570 litrů roztoku. Koncentrace SrCl_2 v tomto roztoku činila 230 g SrCl_2 v 1 litru roztoku. Kyselost tohoto vodného roztoku SrCl_2 byla upravena pomocí kyseliny chlorovodíkové na hodnotu pH 2 až 3.

Do tohoto kyselého roztoku soli pak bylo za stálého míchání přidáno 1 000 litrů roztoku síranu sodného o koncentraci 7,5 % hmotnosti, jehož pH bylo upraveno na hodnotu 4,5.

Rychlost přidávku byla upravena tak, že za 1 hodinu bylo přidáno asi 150 litrů roztoku síranu sodného. Vyšrážení proběhlo při teplotě okolí, to je asi při 20 °C.

Po ukončení přidávání síranu sodného byla reakční směs přes noc ponechána v klidu, až se pH ustavilo na hodnotě asi 8 až 8,5. Vyšrážená pevná látka byla odfiltrována. Pevná látka získaná z filtrátu odpařením obsahovala pouze 0,003 g baria ve 100 g chloridu strontnatého.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob oddělování baria ze solí stroncia rozpuštěných ve vodě, vyznačný tím, že se z roztoku solí stroncia sráží pevné látky přidáváním síranu alkalického kovu do vodného roztoku soli stroncia obsahující barium, který má pH 1 až 10, načež se oddělí vyšrážené pevné látky z roztoku a ze zbývajících roztoku se izolují soli stroncia.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se srážení provádí vodným roztokem síranu alkalického kovu.
3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že srážení probíhá při hodnotě pH roztoku 2 až 6.
4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že srážení vodný roztok obsahuje sůl stroncia v koncentraci od 1 % hmotnosti do koncentrace nasyceného roztoku, zejména v koncentraci od 5 % hmotnosti do 80 % koncentrace nasyceného roztoku.
5. Způsob podle bodů 1 nebo 2, vyznačující se tím, že jako sůl stroncia se používají halogenidy stroncia, zejména chlorid stroncia.

6. Způsob podle bodů 2 až 5, vyznačující se tím, že vodný roztok síranu alkalického kovu obsahuje sulfát alkalického kovu v koncentraci 0.5 až 15 % hmotnosti, zejména 1 až 10 % hmotnosti.
7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že síran alkalického kovu se přivádí v množství, které odpovídá přebytku 100 až 800 %, zejména 300 až 600 %, vzhledem k množství stochiometricky nutnému k úplnému oddělení baria.
8. Způsob podle bodů 1 až 7, vyznačující se tím, že síran alkalického kovu se do vodného roztoku soli stroncia přidává v množství, které odpovídá přebytku 30 až 600 % za hodinu, zejména 50 až 400 % za hodinu, vzhledem ke stochiometricky nutnému množství k úplnému oddělení baria.
9. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako síran alkalického kovu se použije síran sodný.
10. Způsob podle bodů 1 až 9, vyznačující se tím, že oddělení vysrážené pevné látky se provádí po proběhnutí nejvýše 24 h poreakční fáze, spočívající v ponechání vysrážené reakční směsi.
11. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že před oddělením pevné látky se pH výsledné směsi upraví na hodnotu 7,5 až 9.
12. Způsob podle bodu 11, vyznačující se tím, že se k úpravě hodnoty pH používá zásaditá sůl stroncia, zvláště hydroxid stroncia.
13. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se k roztoku obsahujícímu vysráženou pevnou látku přivádí polokontinuálním nebo kontinuálním způsobem vodný roztok soli stroncia obsahující barium a síran alkalického kovu a odvádí se množství reakční směsi rovnající se množství přivedených roztoků.