

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44254

12m, 11/24
Kl. 12 m, 2

Instytut Chemii Nieorganicznej*)

Gliwice, Polska

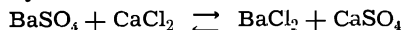
Sposób wydzielania rozpuszczalnych soli baru i strontu ze stopów lub spieków barytu

Patent trwa od dnia 29 lutego 1960 r.

Podstawową rudą baru jest baryt, minerał składający się głównie z siarczanu barowego i przeważnie zawierający małą ilość siarczanu strontowego obok innych składników. Znany i powszechnie stosowany sposób przeróbki tej trudno rozpuszczalnej rudy polega na redukcji zawartego w nim siarczanu do siarczku przez wyprażanie węglem. Po wyprażeniu masę reakcyjną ługuje się kwasem solnym otrzymując roztwór chlorku barowego. Przy oczyszczaniu chlorku barowego przez krystalizację, otrzymuje się chlorek strontowy na zasadzie różnicy rozpuszczalności. Sposób polegający na redukcji siarczanu nie nadaje się do przeróbki barytu zawierającego dużą ilość krzemionki, ponieważ podczas prażenia, bar przechodzi w trudno rozpuszczalne krzemiany. Od dawna próbowano innych sposobów przeróbki barytu

drogą stapiania z różnymi solami, działaniem chlorowodoru w wysokiej temperaturze itp., jednakże brak jest wiadomości, aby który z tych sposobów uzyskał zastosowanie technologiczne.

Reakcja



jest odwracalna. W środowisku wodnym przebiega ona jako reakcja jonowa ilościowo w lewo i jest podstawową reakcją analityczną przy oznaczaniu baru lub siarczanów. Natomiast w syropie o małej ilości wody, oraz w bezwodnym stopie, równowaga przesuwa się w prawo, zwłaszcza przy nadmiarze chlorku wapniowego. Przy ogrzewaniu stopu do dostatecznie wysokiej temperatury przesunięcie się tej równowagi w prawo zachodzi praktycznie ilościowo, co również jest znane i o czym można się przekonać ługując otrzymany stop metanolem, w którym rozpuszczają się oba chlorki, a nie rozpuszczają siarczany.

Ponieważ rozpuszczalność chlorku barowego

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są inż. Jan Teperek, inż. Kazimierz Bednarczyk i Adam Chajduga.

w bezwodnym metanolu jest zbyt mała dla celów technologicznych, proponowano w patencie Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2.030.659 stopowanie do ługowania roztworów wodnych metanolu o różnych stężeniach np. 80% lub metanolu z glikolem etylowym. Stosowanie tego sposobu wymaga jednak posługiwania się bardzo dużymi ilościami rozpuszczalników, a nie uniknione straty tych rozpuszczalników czynią ten sposób zbyt kosztownym.

Wynalazek polega na zastosowaniu do ługowania stopu barytu z chlorkiem wapniowym wody amoniakalnej o stężeniu co najmniej 1 mol NH_3 w litrze. Jak się okazało bowiem woda amoniakalna o dostatecznym stężeniu nie rozpuszcza praktycznie siarczanów, rozpuszczając doskonale zawarte w stopie chlorki. Podczas ługowania stopu wodą amoniakalną następuje silne zahamowanie przebiegu wymienionej reakcji w lewo. Ługowanie wodą amoniakalną wymaga znacznie mniejszej ilości tej cieczy niż w przypadku stosowania wspomnianych wyżej rozpuszczalników organicznych. Poza tym woda amoniakalna jest tania i można ją łatwo regenerować. Uniknięcie stosowania organicznych rozpuszczalników decyduje o przydatności sposobu według wynalazku do celów przemysłowych. Sposób ten umożliwia wykorzystanie barytów zawierających dowolnie dużą ilość krzemionki, a więc również barytów nie nadających się do przeróbki w sposób dotychczas stosowany, to jest drogą redukcji węglem.

Sposób według wynalazku wymaga najpierw przygotowania stopu mielonego barytu z chlorkiem wapniowym w nadmiarze, co jest znane np. z szeregu przykładów podanych w cytowanym amerykańskim opisie patentowym. Również okazało się możliwe przeprowadzenie reakcji między siarczanem barowym a chlorkiem wapniowym bez stapiania, a jedynie przez spiekanie, posługując się do tego piecem obrotowym. Otrzymany stop lub spiek ostudzony poddaje się rozdrobnieniu i ługuje wodą amoniakalną w ilości 3—5 krotnie przewyższającej wagowo ilość masy ługowanej. Już niewielka zawartość amoniaku w wodzie znacznie zmniejsza prędkość przebiegu reakcji w lewo. W celu otrzymania dobrej wydajności chlorku baru, należy stosować wodę amoniakalną zawierającą co najmniej 1 mol amoniaku w litrze, lecz bardziej korzystne jest stosowanie wody o wyższych stężeniach np. 10—15 moli w litrze. Górną granicę stężenia wody amoniakalnej stano-

wią jedynie trudności manipulacyjne, związane z dużą prężnością amoniaku. Ługowanie przebiega bardzo szybko, dzięki doskonałej rozpuszczalności obu chlorków. Mieszaninę poddaje się sączeniu, osad przepłukuje wodą amoniakalną, a następnie wodą zwykłą. Przesącz zawierający chlorki uwalnia się od amoniaku przez ogrzewanie, a następnie zagęszcza przez odparowanie części wody. Po oziębieniu krystalizuje chlorek barowy, który oddziela się np. przez odwirowanie. Ze względu na wyższą czystość chlorku barowego otrzymywanego z roztworu mniej zagęszczonego, okazała się celową praca w dwóch lub trzech etapach, składających się z wydzielenia kryształów chlorku barowego i dalszego podgęszczania roztworu. Przy odpowiednim stężeniu i po wydzieleniu prawie całej zawartości chlorku barowego otrzymuje się frakcję kryształów zawierającą chlorek strontowy, który wymaga oczyszczenia przez rekrytalizację. Chlorek wapniowy, który pozostaje w roztworze może być wykorzystany do dalszych szarż produkcyjnych. Amoniak odpędzony z roztworu absorbuje się w wodzie w celu odzyskania wody amoniakalnej. Straty amoniaku można doprowadzić do minimum przy racjonalnym rozwiązaniu urządzeń, które winny być zamykane i zaopatrzone w odwiertzenia poprzez płuczki wodne.

Przykład. 1000 kg barytu o składzie:

BaSO_4	70%
SrSO_4	2%
SiO_2	12%
Fe_2O_3 , Al_2O_3 i inne składniki	16%

zmielono do wielkości ziarna około 1 mm, zmieszano z chlorkiem wapniowym w ilości 620 kg, stanowiącym techniczny produkt handlowy w płatkach o zawartości około 70 proc. CaCl_2 i ogrzewano w otwartej panwi do stopienia, po czym podwyższano temperaturę aż do osiągnięcia 700°. Otrzymany stop zlano i pozostawiono do skrzepnięcia i ostudzenia, po czym go rozdrobniono i wprowadzono do zamykanego naczynia z mieszałem, do którego następnie wiano 6 m³ wody amoniakalnej o stężeniu 23%. Mieszało uruchomiono na przeciąg 10 minut, po czym zawartość naczynia spuszczone przez filtr. Osad na filtrze przepłukano wodą amoniakalną, a następnie zwykłą wodą. Przesącz przeprowadzono przez kolumnę do odpędzania amoniaku, do której od do-

lu wprowadzano parę żywą, a górą odbierano opary amoniaku i prowadzono je do pochłaniacza wodnego. Ciecz pozbawioną amoniaku podgęszczono i ochłodzono do pierwszej krystalizacji. Po odwirowaniu kryształów, ciecz podgęszczano dalej do osiągnięcia temperatury wrzenia 104° , po czym ponownie ochłodzono i otrzymano drugą frakcję kryształów chlorku barowego. Łącznie otrzymano 586 kg $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ co stanowi 80%, baru zawartego w rudzie. Ponadto otrzymano po rekrytalizacji 15 kg $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ co stanowi 50% strontu zawartego w barycie. Pozostały ługi pokrytaliczne i popłuczki zawierające dalsze ilości

baru i strontu, których częściowe odzyskanie jest możliwe przy ich wykorzystaniu do dalszych szarż produkcyjnych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wydzielania rozpuszczalnych soli baru i strontu ze stopów lub spieków barytu z chlorkiem wapniowym przez ługowanie, znamieny tym, że do ługowania stosuje się wodę amoniakalną o stężeniu co najmniej 1 mol amoniaku w litrze.

Instytut Chemii Nieorganicznej

Zastępca: mgr inż. Witold Hennel
rzecznik patentowy