

1

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

54057

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 26.VI.1965 (P 109 731)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 30.IX.1967

Kl. 12 m, 11/46

12 m, 11/46 7

MKP C 01 f

11/46

UKD 661.842.53

Współtwórcy wynalazku: Kazimierz Ożdżeński, Joanna Nadolska, Andrzej
Dyaczyński, Alma Bednarek

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe im. Pawła Findera, Chorzów (Pol-
ska)

Sposób oczyszczania odpadowego siarczanu barowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania odpadowego siarczanu barowego, wytrącającego się przy usuwaniu jonów siarczanowych chlorkiem baru z roztworów soli kamiennej stosowanych do elektrolizy lub powstającego jako produkt odpadowy przy produkcji chlorowodoru hydroksyloaminy z siarczanu hydroksyloaminy.

Odpad ten w stanie nieoczyszczonym nie ma wartości handlowej na skutek szarego zabarwienia jak też niskiej zawartości BaSO_4 wynoszącej około 97%.

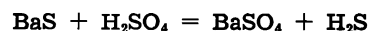
W literaturze zwłaszcza patentowej (opisy patentowe niemieckie nr nr 677 147, 537 392, 559 322, 554 371, opis patentowy brytyjski nr 376 080, opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2005296, opis patentowy francuski nr 672 883) opisane są różne sposoby uszlachetniania kopalnego siarczanu barowego, występującego jako twarda skała barytowa, inaczej zwana szpatem ciężkim.

Wspólną operacją dla wszystkich opisywanych metod jest kalcynacja zmielonego barytu (szpatu ciężkiego). Kalcynację tę przeprowadza się przeważnie w temperaturze 1300 — 1350°C, zazwyczaj w atmosferze redukującej. W tym przypadku operacja kalcynacji jest jednocześnie procesem redukcji, gdyż siarczan baru w tych warunkach przechodzi w siarczki baru. Baryt redukuje się w temperaturze powyżej 1100°C z dobrą wydajnością. Procesowi temu przeciwdziała zawartość Fe_2O_3 w materiale wsadowym. W barycie o zawartości 90% BaSO_4 i 8,2% Fe_2O_3 ulega redukcji w temperaturze 1100°C

2

w czasie 2 godzin 26% BaSO_4 , podczas gdy w czystym barycie, nie zawierającym Fe_2O_3 redukcji ulega 67% tej soli. Podniesienie temperatury redukcji zwiększa wydajność BaS . Kalcynat z pieca wrzuca się następnie do wody i rozpuszcza.

Obecne w roztworze jony S^{2-} powodują strącanie się siarczków metali ciężkich. Czysty roztwór po odstaniu zadaje się kwasem siarkowym w ilości stechiometrycznej lub w nadmiarze w stosunku do jonów barowych, przy czym do kwasu wprowadza się ewentualnie dodatki soli jak: NaCl , Na_2SO_3 , NaHSO_3 , kwasów jak: HCl , HNO_3 lub gazowego SO_2 . Te wszystkie dodatki mają na celu ułatwienie wytrącenia się dobrze sączącego się osadu siarczanu barowego w reakcji:



Znane jest również prowadzenie kalcynacji barytu w temperaturach niższych, już od 900°C wzwyż, przy czym stosuje się dodatki tlenków metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, albo też bez dodatków w temperaturze 1200—1300°C.

Stwierdzono, że w przypadku oczyszczania siarczanu barowego stanowiącego odpad, wytrącający się przy usuwaniu jonów siarczanowych chlorkiem baru z roztworów soli kamiennej stosowanych do elektrolizy, zachowanie warunków stosowanych zwykle przy otrzymywaniu siarczanu baru i barytu nie prowadzi do uzyskania produktu o pożąda-

nym stopniu czystości i o pożądanym śnieżno-białym zabarwieniu.

Sposobem według wynalazku odpadowy BaSO_4 praży się w temperaturze 900°C , przy czym czas prażenia jest ograniczony do najwyżej 45 minut. Krótkotrwała obróbka temperaturowa powoduje pirolizę bromków, chlorków, bromianów i chloranów zawartych w surowcu wyjściowym a ponadto rozluźnia strukturę osadu.

Tak przygotowany surowiec po ostudzeniu traktuje się następnie stężonym technicznym kwasem solnym z dodatkiem siarczanu sodowego. Kwas solny powoduje przy tym rozpuszczenie się związków żelaza i innych metali. Trawienie kwasem solnym prowadzi się w temperaturze $95-100^\circ\text{C}$ i w czasie około 2 godzin. Kwas solny należy stosować ze 100%-owym nadmiarem w stosunku do tlenków żelaza i innych tlenków metali o wzorze M_2O_3 zawartych w oczyszczanym siarczanie barowym, zaś Na_2SO_4 w ilości od 5 — 10% wagowych w stosunku do masy oczyszczanego siarczanku do masy oczyszczanego siarczanu barowego.

Stwierdzono, że torowany przy trawieniu dodatek siarczanu sodowego wywiera istotny wpływ na proces, gdyż przy pominięciu tego dodatku otrzymany produkt prawie nie różni się od surowca wyjściowego. Tłumaczyć to można następująco: różne związki barowe jak $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaCl_2 , BaS przylegają dość trwale do ziarn BaSO_4 i nie dają się całkowicie usunąć przez wymywanie nawet kwasami. Małe ilości tych związków wpływają ujemnie na wygląd i właściwości gotowego produktu.

Dodatek siarczanu sodowego, podczas trawienia kwasem solnym przeprażonego siarczanu barowego, powoduje ilościowe przejście wszystkich związków barowych w nierozpuszczalny BaSO_4 . Próby trawienia odpadowego siarczanu barowego kwasami innymi od kwasu solnego, niezależnie od stężenia tych kwasów, nie dały pożądaných rezultatów.

Przykład: Jako materiał wyjściowy służył odpadowy siarczan barowy z odsiarczania chlorkiem barowym roztworów soli kamiennej przeznaczonych do elektrolizy, posiadający barwę żółtawoszarawą i następujący skład:

BaS_4	około	97,30 %
Al_2O_3		0,20 %
Fe_2O_3		0,01 %
SiO_2		1,00 %
bromki i chlorki potasowców		0,50 %
inne jony (Ca , Mg , Po_4^{3-})		małe ilości
straty prażenia		1,00 %

1000 g materiału wyjściowego prażono w ciągu 45 minut w temperaturze 900°C , następnie po schłodzeniu zadano technicznym stężonym kwasem solnym w ilości 160 cm^3 oraz 100 g technicznego $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ w 500 ml wody i trawiono w ciągu 2 godzin w temperaturze $95-100^\circ\text{C}$. Po tym czasie osad odsączono na nuczcy i przemyto czterokrotnie ciepłą wodą w ilości 4 litrów, po czym wysuszono w temperaturze 140°C .

Otrzymano 975 g produktu o barwie śnieżno-białej, nie zawierającego innych związków chemicznych poza BaSO_4 . Straty prażenia produktu wynosiły 0,02%, pozostałość na sicie 10.000 oczek na cm^2 0,10%. Produkt ten znacznie przewyższał wymagania obowiązujących norm.

Sposób według wynalazku przeprowadza się w aparatach typowych dla przemysłu chemicznego, to jest w piecach muflowych czy obrotowych, kwasoodpornych reaktorach czy misach wyposażonych w wolnoobrotowe mieszadła (przy czym tworzywem musi być na przykład kamionka czy żeliwo emaliowane), wreszcie w dowolnego rodzaju filtrach próżniowych, suszarkach i rozdrabniaczach. Otrzymany sposobem według wynalazku siarczan barowy jest produktem o wysokiej jakości, służyć może między innymi do produkcji litoponów przez proste wymieszanie z siarczkiem cynkowym bez dalszej przeróbki.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania odpadowego siarczanu barowego, wytrącającego się przy usuwaniu jonów siarczanowych chlorkiem baru z roztworów soli kamiennej przez prażenie surowca wyjściowego i następne trawienie go kwasem mineralnym z dodatkiem soli metali alkalicznych **znamienny tym**, że surowy siarczan barowy praży się najwyżej 45 minut w temperaturze 900°C , po czym studzi i trawi w czasie około 2 godzin w temperaturze $95-100^\circ\text{C}$ stężonym technicznym kwasem solnym z dodatkiem siarczanu sodowego, przy czym kwas solny stosuje się ze 100%-owym nadmiarem w stosunku do tlenków żelaza i innych tlenków metali o wzorze Me_2O_3 zawartych w oczyszczonym siarczanie barowym, zaś siarczan sodowy w ilości 5 — 10% wagowych w stosunku do masy oczyszczanego siarczanu barowego.