

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 i, 17/44

Zgłoszono: 20.XI.1967 (P 123 639)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 01 b, 17/44

Opublikowano: 5.III.1971

UKD

Współtwórcy wynalazku: Kazimierz Bednarczyk, Bronisław Trefler,
Zygfried Korus, Jan Fiołna, Tadeusz Grzywaczewski,
Bronisław Dąbrowski, Joachim Strzys

Właściciel patentu: Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania siarczku barowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania siarczku barowego przez redukcję barytu, wzbogaconego drogą flotacji, w piecach obrotowych.

Powszechnie znany i stosowany sposób wytwarzania siarczku barowego przez redukcję barytu za pomocą reduktora węglowego ma na celu przeprowadzenie nierozpuszczalnego w wodzie BaSO_4 w rozpuszczalny BaS , który po wyługowaniu ze spieku poredukcyjnego stanowi półprodukt do produkcji litoponów i innych związków baru. Redukcję na skalę przemysłową prowadzi się w piecach opalanych ciekłym lub gazowym paliwem. Korzystne jest przy tym stosowanie jako surowca, barytu wzbogacanego przez flotację, jednakże zachodzą przy tym straty wynikające z pylenia się rozdrobnionego wzbogaconego minerału. Najdrobniejsze bowiem frakcje zostają uniesione podmuchem spalin przed osiągnięciem wysokotemperaturowej strefy reakcji.

Straty barytu z tego powodu osiągają niekiedy 20% ilości wprowadzonej we wsadzie piecowym składającym się z barytu, koksu i ewentualnego dodatku środka przeciwpyłowego.

Odzyskanie pyłów w sprawnie działających urządzeniach odpylających nie rozwiązuje zagadnienia ponieważ pyły te wprowadzone do pieca zostają z niego ponownie wydmuchiwane.

W tej sytuacji należy dążyć do zmniejszenia ilości pyłów barytu wydmuchiwanych spalinami z pieca.

2

Znany jest sposób zapobiegający powstawaniu pyłów polegający na brykietowaniu wsadu piecowego przed wprowadzeniem jego do pieca redukcyjnego, wymaga on jednak kosztownej i kłopotliwej w obsłudze specjalnej instalacji przygotowawczej. Zraszanie wsadu piecowego wodą nie prowadzi do celu, ponieważ woda nie powoduje trwałego zlepiania się pyłów.

Do zwalczania pylenia w hutnictwie znane jest stosowanie dodatku ługu posulfitowego do wsadu piecowego. Opierając się na tej analogii przeprowadzono próby z wsadem piecowym zawierającym baryt wzbogacony drogą flotacji. Okazało się, że ług posulfitowy istotnie zmniejsza pylenie, jednakże dla skutecznego działania wymaga wstępnego zagęszczenia ługu posulfitowego przez co zwiększa się zużycie ciepła. Przy zastosowaniu ługu posulfitowego zatężonego do gęstości $1,3 \text{ g/cm}^3$ strata pylenia wynosząca pierwotnie 20% barytu zawartego we wsadzie została zmniejszona do około 10–15%.

Znana jest z literatury patentowej propozycja prowadzenia redukcji siarczku barowego w celu uzyskania jako końcowego produktu nie siarczku lecz chlorku barowego. W myśl tej propozycji wsad piecowy stanowią cegły wykonane w sposób następujący.

Baryt, materiał węglonośny i wapno palone mieszane łącznie i zadaje stężonym ługiem odpadowym z przeróbki karnalitu zawierającym chlorek magnezowy. Uzyskuje się masę, z której uformowane ce-

gły twardnieją z biegiem czasu. We wsadzie tym sumaryczna ilość części wagowych dodanego wapna i chlorku magnezu wynosi powyżej 2/3 ilości części wagowych barytu.

Po ekstrakcji wodnej uzyskuje się zanieczyszczony roztwór chlorku barowego, który po dalszej przeróbce pozwala na wykrystalizowanie czystego chlorku barowego. Tego sposobu nie można uważać za rozwiązanie zagadnienia usunięcia pylenia przy redukcji barytu, gdyż nawet gdyby istotnie zapobiegał pyleniu nie daje zamierzonego produktu, którym jest siarczek barowy, a wyrób cegieł nie jest prostszy od wspomnianego wyżej brykietowania.

Celem wynalazku było znalezienie lepszego, którego niewielki dodatek do wsadu przeciwdziałałby pyleniu podczas redukcji barytu, a zarazem nie zmieniałby zasadniczego procesu redukcji siarczynu do siarczku. Cel został osiągnięty dzięki stwierdzeniu, że dodatek chloru wapniowego w ilości około 3 części wagowych na 100 części wagowych barytu łącznie z koksem zmniejsza stratę barytu wzbogaconego przez flotację z 20% do 2—5%.

Tak skuteczne działanie chlorku wapniowego tłumaczy się powolnym oddawaniem przez tę sól związanej wody, co następuje w temperaturach aż do kilkuset stopni. Równolegle do tego procesu w wyższych temperaturach następuje redukcja, podczas której zachodzi samorzutne spiekanie i granulacja wsadu.

Szczególnie korzystne i ekonomiczne jest stosowanie dodatku chlorku wapniowego w postaci 10%-owego wodnego roztworu stanowiącego odpad z produkcji sody.

Jak się okazało przy tej ilości dodawanego chlorku wapniowego zawartość BaCl_2 w produkcie to

jest w otrzymanym siarczku barowym jest niższa od 1%.

Chlorek barowy w małej ilości zawsze występuje jako zanieczyszczenie w tym produkcie nawet, gdy nie dodaje się chlorku wapniowego do wsadu, a zawartość tego zanieczyszczenia do 1% nie przeszkadza dalszej jego przeróbce na litopon.

Z powyższego wynika, że dodatek chlorku wapniowego pozostaje praktycznie bez wpływu na przebieg redukcji siarczynu barowego do siarczku.

Przykład. Do 100 kg mieszaniny barytu flotowanego i zmielonego koksu o stosunku wagowym 4:1 dodano 3 kg CaCl_2 w postaci wodnego 10%-go roztworu. Mieszaninę powyższą zmieszano i wprowadzono do pieca obrotowego. Otrzymano 64 kg spieku, który ługowano w przeciwprądzie 290 kg gorącej wody uzyskując w efekcie 340 kg roztworu o zawartości 14,8% BaS , co odpowiada stężeniu 170 g/l. Strata barytu spowodowana unoszeniem przez gazy spalinowe wynosiła 4%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania siarczku barowego przez redukcję barytu, wzbogaconego drogą flotacji, w piecu obrotowym za pomocą reduktora węglowego i z dodatkiem środka przeciwdziałającego pyleniu, **znamienny tym**, że jako środek przeciwdziałający pyleniu stosuje się chlorek wapniowy w ilości około 3 części wagowych na 100 części wagowych barytu łącznie z koksem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że chlorek wapniowy dodaje się do wsadu w postaci około 10-procentowego roztworu wodnego, stanowiącego odpad z produkcji sody.