

4 1 1 2 1 2



P.- 53.347

P.485/S/RGMS

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C01F

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de ALBRIGHT & WILSON LIMITED

entidad británica

establecida en P.O. Box 3, Oldbury, Warley, Worcestershire, Inglaterra

por: "UN METODO PARA SEPARAR BARIO DE UNA SAL DE ESTRONCIO SOLUBLE EN AGUA CONTAMINADA CON UNA PEQUEÑA PROPORCION DE BARIO"

(Clase Internacional C01f)

411212



El presente invento se refiere a la separación de elementos alcalino-térreos. El invento está relacionado particularmente con la separación de bario desde estroncio. Las sales de estroncio son utilizadas para un cierto número de finalidades, incluyendo fines pirotécnicos, en donde producen una llama de color carmesí brillante. El color de la llama puede resultar neutralizado si están presentes otros metales alcalino-térreos. La separación de los elementos alcalino-térreos ha probado ser difícil a causa de la gran similitud que existe entre las propiedades químicas de cada uno de ellos, y entre las solubilidades de sus respectivas sales. Por esta razón la producción a gran escala económica de sales de estroncio puras a partir de los minerales de estroncio principales ha probado ser imposible. Los compuestos de estroncio han sido productos químicos especializados de alto precio producidos en pequeñas cantidades por técnicas costosas de separación a pequeña escala. Un objeto del presente invento es proporcionar un medio de separar bario desde estroncio más barato y más eficaz que aquellos de los que se ha dispuesto hasta ahora, y en unión con el invento descrito en solicitud también pendiente de la misma fecha que la presente, que se refiere a la separación de calcio desde estroncio, para proporcionar un método económicamen-

411212



te realizable para la producción a gran escala de compuestos de estroncio, abriendo de este modo campos de aplicación más amplios para el estroncio.

La separación de bario desde estroncio ha constituido hasta ahora un problema particularmente difícil. El estroncio se obtiene usualmente a partir del mineral de sulfato, celestita, que frecuentemente está contaminado con una pequeña proporción de bario. A pesar de muchos intentos, no ha probado ser posible desarrollar un método económicamente factible para extraer o bien estroncio o bien bario de modo selectivo desde el mineral. Por esta razón ha sido necesario, con el fin de preparar estroncio de alto grado de pureza, seleccionar minerales particularmente puros y/o extraer conjuntamente el estroncio y el bario e intentar luego precipitar o bien el estroncio o bien el bario selectivamente desde una solución acuosa. El primero de los métodos antedichos tiene escaso valor a la vista de la rareza y escasez de los minerales de calidad suficientemente alta, mientras que el último de ellos ha sido posible hasta ahora sólo a partir de soluciones muy diluidas, que no son apropiadas para ser manipuladas en operaciones de producción a gran escala.

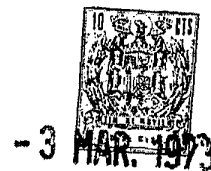
La firma solicitante ha intentado descubrir métodos mejorados de precipitación selectiva, y habien-

411212



do fracasado con métodos basados en sales tales como el sulfato y el carbonato, ha llegado a éxito finalmente con un método basado en cromatos. La precipitación de bario en forma de su cromato añadiendo un exceso  
5 sobre la cantidad estequiométrica de cromato, basado en el total de elementos alcalino-térreos, a soluciones diluidas de sales de bario es conocida como un método analítico para determinar bario en presencia de estroncio. Sin embargo, no parecía prometedora como un intento  
10 comercial de purificación de estroncio ya que se creía que sólo se realizaba en soluciones diluidas y sólo resultaba eficaz cuando era pequeña la proporción de estroncio comparada con la de bario. En soluciones en que la cantidad de estroncio no era mucho menor que  
15 la cantidad de bario, resultaba necesario hasta ahora emplear precipitaciones repetidas. Además, en la presencia de cualquier cantidad importante de estroncio resultaba necesario controlar el pH de la solución de modo muy estrecho para evitar una precipitación de estroncio a pH alcalino. Esto se ha logrado sólo mediante  
20 la inclusión de un agente tampón, tal como un tampón de acetato, lo cual sin embargo introduciría un manantial grave de contaminación en el producto de estroncio.

Se ha descubierto ahora que el bario puede  
25 ser precipitado de modo eficaz en forma de su cromato



-3 MAR. 1973

a partir de soluciones concentradas de la sal de estroncio que sólo contienen cantidades secundarias de bario y sin necesidad de tamponar.

5 Por lo tanto, el presente invento proporciona un método para la separación de bario desde una sal de estroncio soluble en agua contaminada con una proporción secundaria de bario, que comprende formar una solución acuosa de la sal de estroncio que contiene al menos 7% en peso de ión estroncio y puede llegar hasta el contenido de saturación a 100°C de la sal de estroncio, a un pH menor de 4 y a una temperatura entre 25°C y 120°C; añadir a la solución un cromato soluble en agua en una cantidad mayor que la estequiométrica basada en el bario pero menor que la estequiométrica basada en el estroncio; ajustar el pH a un valor entre 5 y 8; dejar precipitar cromato de bario desde la solución; y separar el cromato de bario desde la solución.

20 La temperatura inicial puede encontrarse entre la temperatura de cristalización de la solución y el punto de ebullición de ésta, y la acidez inicial, que es menor de pH 4, ayuda a mantener en solución al estroncio a altas concentraciones cuando el cromato es añadido en primer término. Preferiblemente la solución contiene hasta 5% en peso, y de modo más preferible entre 0,25 y 2%, de ácido libre.

411212



La concentración inicial del ión estroncio se encuentra preferiblemente entre 10 y 20% en peso. La sal de estroncio puede ser convenientemente el cloruro o de modo más preferible el nitrato, y la acidez puede ser debida a ácido clorhídrico libre o preferiblemente a ácido nítrico. El cromato soluble en agua es preferi-  
5 blemente un cromato o dicromato de metal alcalino o de amonio y puede ser añadido en un exceso de desde 10% a 400% de la cantidad estequiométrica basada en el bario, preferiblemente de 100 a 200%. La proporción de cromato  
10 es menor que la estequiométrica basada en el estroncio.

Preferiblemente el pH es ajustado a un valor entre 5 y 8, por ejemplo a 6,5 hasta 7,5, con un álcali en ausencia de un agente tampón. Del modo más preferible el álcali es amoníaco acuoso. Preferiblemente, después de añadir un ligero exceso de amoníaco, la solución es puesta en ebullición para eliminar el exceso, y luego es enfriada antes de filtración. Preferiblemen-  
15 te la filtración se efectúa a una temperatura entre 2 y 10°C por encima de la temperatura a la que cristaliza la solución, preferiblemente 5°C por encima de la misma, es decir normalmente a 50°C o por debajo de esta temperatura. La precipitación a baja temperatura aprovecha  
20 todas las ventajas de la desusada propiedad de so-  
25



lubilidad inversa que es exhibida por el cromato de estroncio, cuya solubilidad es más alta a temperaturas más bajas.

5 La precipitación de bario está sustancialmente completa de modo usual en el espacio de 10 a 60 minutos y luego el cromato de bario puede ser separado, por ejemplo por filtración.

10 El estroncio puede ser recuperado desde la solución en forma de carbonato de estroncio añadiendo carbonato de metal alcalino o de amonio a la solución. El carbonato puede ser añadido en exceso, por ejemplo en un exceso de 2 a 10%. El carbonato de estroncio puede ser recuperado por filtración.

15 En el método de trabajo preferido la solución contiene inicialmente 25 a 47% en peso de nitrato de estroncio y 0,25 a 2% en peso de ácido nítrico libre a una temperatura entre 30 y 100°C. Se añade, basado en el bario, un exceso de cromato o dicromato de sodio, potasio o amonio. Luego la solución es neutralizada con amoníaco a pH 7 hasta 8, es puesta en ebullición durante 60 minutos, es enfriada a una temperatura no mayor de 50°C y es filtrada.

20

El invento es ilustrado por los siguientes ejemplos:

25 Ejemplo 1

411212



50 g de carbonato de estroncio que contenía 3,5% de bario fueron disueltos en una mezcla de 45 ml de agua y 47 ml de ácido nítrico al 70% (alrededor de un 2,5% de exceso con relación al peso de la solución).

5 5 g de dicromato de amonio (aproximadamente tres veces la cantidad estequiométrica basado en el bario) disueltos en 10 ml de agua caliente fueron añadidos a la solución de estroncio agitada e hirviendo. Luego la mezcla fue neutralizada a pH 7 con hidróxido de amonio,

10 agitada y puesta en ebullición durante media hora, y filtrada. El producto filtrado fue enfriado a 30°C y fue precipitado añadiendo carbonato de amonio sólido. Después de filtrar, lavar y secar se obtuvieron 48 g de carbonato de estroncio que contenía 0,12% de bario.

15

#### Ejemplo 2

El proceso se llevó a cabo igual que en el Ejemplo 1 excepto que la solución fue enfriada a 50°C

20 antes de separar por filtración el cromato de bario precipitado. Se obtuvieron 48,5 g de carbonato de estroncio que contenía 0,03% de bario.

#### Ejemplo 3

25 50 g de carbonato de estroncio que contenía

1,2% de bario fueron disueltos en 47 ml de ácido ní-  
 trico al 70% y 75 ml de agua. A la solución hirviendo  
 se añadieron 0,70 g de cromato de amonio disueltos en  
 10 ml de agua, siendo ésta la cantidad teórica de cro-  
 5 mato basado en el bario. Después, la solución fue neu-  
 tralizada a pH 7,5 con carbonato de amonio, agitada  
 durante 30 minutos y filtrada en caliente. El estroncio  
 fue recuperado del producto filtrado igual que en el  
 Ejemplo 5.

10 Se repitió el proceso utilizando cantidades  
 crecientes de cromato de amonio. El contenido de bario  
 del carbonato de estroncio recuperado era como sigue:

Proporción molar de cromato a bario	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0
15 % de bario en el carbonato de estroncio recuperado	0,84	0,30	0,18	0,09	0,06

El siguiente Ejemplo ilustra la eliminación  
 tanto de calcio como de bario desde estroncio.

#### Ejemplo 4

20 184 g de celestita triturada para que pasase  
 por el tamíz de malla 240, y que contenía 2,2% de cal-  
 cio y 1,5% de bario, fueron agitados durante 1 hora a  
 25°C con 1 litro de solución de nitrato de amonio al  
 48% en peso a la que se habían añadido 125 ml de ácido  
 25 nítrico al 70%. La mezcla fue filtrada y el sólido, des-

411212



pués de haber sido lavado hasta quedar libre de nitrato,  
fue agitado y puesto en ebullición durante 4 horas con  
500 g de una solución de carbonato de sodio al 25% en  
peso. El producto fue separado por filtración, lavado  
5 hasta quedar libre de sulfato soluble, secado y luego  
disuelto en una mezcla de 115 ml de ácido nítrico al  
70% y 55 ml de agua. 8,5 g de dicromato de amonio, di-  
sueitos en 15 ml de agua caliente, fueron añadidos a la  
solución hirviendo, que luego fue neutralizada hasta  
10 pH 7,5 por medio de adición de hidróxido de amonio. La  
mezcla fue agitada y puesta en ebullición durante media  
hora, enfriada a 50°C, filtrada, y el producto filtrado  
fue neutralizado por agitación con carbonato de amonio  
sólido hasta que el líquido era ligeramente alcalino.

15 El carbonato de estroncio precipitado fue se-  
parado por filtración, lavado y secado, para dar 126 g  
de un producto que contenía 59,0% de estroncio, 0,03%  
de calcio y 0,04% de bario.

20 La presente solicitud que corresponde a la  
presentada en Gran Bretaña, con fecha 15 de Febrero de  
1.972, bajo el Número 06979/72, se acoge a los benefi-  
cios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propie-  
dad Industrial.

25

24.2.73

411212



5

- REIVINDICACIONES -

10 Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-  
tente de Invención en España por VEINTE años, son los  
que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Un método para separar bario de una sal  
de estroncio soluble en agua contaminada con una peque-  
ña proporción de bario por precipitación con cromato,  
caracterizado porque se forma una solución acuosa de la  
sal de estroncio que contiene al menos 7% en peso de  
ión estroncio, por ejemplo en forma de cloruro de es-  
20 troncio o nitrato de estroncio, preferiblemente 25 a  
47% en peso de nitrato de estroncio a un pH menor de 4  
y a una temperatura entre 25°C y 120°C; un cromato solu-  
ble en agua tal como un cromato de metal alcalino o de  
amonio es añadido a la solución en una cantidad mayor  
25 que la estequiométrica basada en el bario, pero menor

24.2.73

411212



que la estequiométrica basada en el estroncio, por ejemplo en un exceso sobre la cantidad estequiométrica de desde 10% hasta 400% basado en el bario; el pH es ajustado a un valor entre 5 y 8, por ejemplo de 6,5 a 7,5, preferiblemente por adición de amoníaco acuoso; y se separa desde la solución cromato de bario precipitado.

2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el cromato de bario es separado de la solución a una temperatura no mayor de 50°C y preferiblemente entre 2 y 10°C por encima de la temperatura a la que cristaliza la solución.

3ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la solución es puesta en ebullición durante un período de desde 10 hasta 60 minutos antes de la separación del cromato de bario.

4ª.- Un método para separar bario de una sal de estroncio soluble en agua contaminada con una pequeña proporción de bario.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

25

24.2.73

411212



Esta Memoria consta de trece hojas escritas  
a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, -3 MAR. 1973

P.A.

Alberto de Echeverri  
Per Fedem *Arta*

24.2.73/RTA.-

*pey*