

443833

REFERENCIA: 6231

In.: COIF

13 ENL 1971

CONGRASA

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT

RESIDENCIA: Reuterweg 14, 6 FRANKFURT/MAIN, Alema-
nia Federal

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION CON
TINUA DE HIDROXIDO DE BARIO A PARTIR -
DE ESPATO PESADO.

Prioridad: Patente alemana nº P 25 12 958.2 del 24-3-1975

IN.-

**POOR
QUALITY**

1 El invento se refiere a un procedimiento para la obtención de hidróxido de bario a partir de espato pesado.

5 El sulfuro bórico en bruto se obtiene de la manera conocida, mediante la reducción de sulfato bórico con carbón. Mediante absorción de humedad, el sulfuro bórico en bruto se hidrata, formando una mezcla cristalina de hidróxido de bario y sulfhidrato bórico, todo ello conforme a la ecuación $2 \text{BaS} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Ba}(\text{SH})_2$. De acuerdo con una proposición conocida, esta mezcla se separa oxidando con 10 aire el sulfuro de bario hidratado y, a partir de la masa de la reacción, que contiene tiosulfato de bario difícilmente soluble, así como polisulfuro bórico, se absorbe el hidróxido de bario mediante lixiviación en caliente, y se hace precipitar mediante enfriamiento. No se indica a este particular un aprovechamiento ulterior del subproducto tiosulfato bórico (patente alemana n° 415.897).

15 Es conocido asimismo obtener hidróxido de bario a la vez que polisulfuros bóricos, oxidando para ello soluciones con contenido de sulfuro bórico, a temperaturas superiores 20 a 50°C y mediante introducción de aire. El hidróxido de bario precipita en forma cristalina mediante enfriamiento, y se separa, mientras que las aguas madres se devuelven total o parcialmente al proceso. Si no se tienen posibilidades de aprovechamiento para el polisulfuro bórico que se obtiene al mismo tiempo, el procedimiento no es aplicable en la 25 práctica, debido a la obligatoriedad de eliminar el polisulfuro de bario (patente alemana n° 519.891).

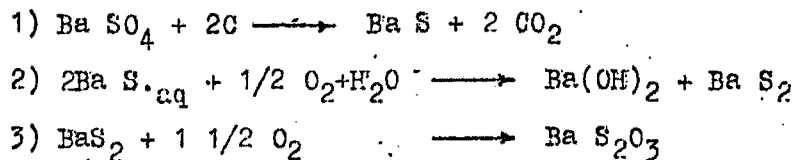
30 El invento se ha propuesto eliminar en la obtención de hidróxido de bario los inconvenientes mencionados anteriormente y otros más, y presentar un procedimiento de trabajo

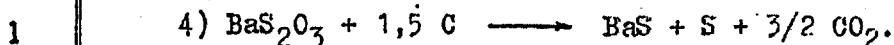
1 continuo, en el que además del producto principal hidróxido de bario, se obtenga como subproducto bien manejable y aprovechable exclusivamente azufre elemental.

5 Como solución de este problema se prevé un procedimiento para la obtención continua de hidróxido de bario a partir de espato pesado. El procedimiento del invento consiste en una combinación de operaciones parciales, y está caracterizado por el hecho de que

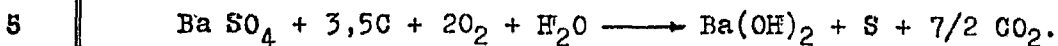
- 10 a) el espato pesado se reduce a alta temperatura con carbono, y el sulfuro bórico en bruto formado se separa de la masa de la reacción mediante lixiviación en caliente;
- 15 b) el sulfuro bórico en bruto disuelto se oxida parcialmente por medio de gases oxigenados, hasta una proporción de en cada caso 50 % molares de hidróxido de bario y polisulfuro bórico, precipitándose mediante cristalización el hidróxido de bario formado que se separa;
- 20 c) el polisulfuro bórico contenido en las aguas madres se oxida mediante gases oxigenados para formar tiosulfato bórico, difícilmente soluble, que se separa, para a continuación
- d) devolver al proceso de reducción el tiosulfato bórico separado.

25 Las operaciones parciales del procedimiento conforme al invento pueden representarse en particular por las ecuaciones siguientes:





Teniendo en cuenta las anteriores ecuaciones individuales de las operaciones parciales, resulta en forma puramente formularia la ecuación aditiva:



Esta ecuación aditiva pone de manifiesto que además de hidróxido de bario como producto principal, se obtiene tan solo azufre como subproducto conveniente para el aprovechamiento.

10 Para la puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con el invento (véase también el esquema por bloques de la instalación), pueden emplearse dispositivos en sí conocidos. Así, por ejemplo, la reducción del material de partida (espato pesado), que tiene lugar a una temperatura de 800 a 15 1300° C, con preferencia de 1000 a 1200° C, puede efectuarse en un horno de lecho fluidizado o en un horno de tambor giratorio. En el dispositivo citado en último lugar, la reducción (operación parcial 1*) se lleva a cabo alimentando al horno de tambor giratorio una mezcla a base de espato pe- 20 sado, tiosulfato bórico (procedente de la operación parcial 3*) y carbón de partícula fina, en una relación apropiada. Este proceso de reducción discurre conforme a las ecuaciones de las operaciones parciales 1 y 4, formándose sulfuro bórico, dióxido de carbono y azufre.

25 A la temperatura aplicada, el azufre se halla en forma de vapor y escapa con el gas de salida, desde donde se condensa mediante refrigeración, teniendo lugar la separación como sólido, por ejemplo, en instalaciones de purificación de gases por vía electrostática. El material procedente del 30 proceso de reducción se somete a una lixiviación con agua

1 caliente, con lo que el sulfuro bórico que sustancialmente
contiene dicho material, se disuelve practicamente en su to-
talidad. Los residuos insolubles, procedentes posiblemente
de la ganga del espato pesado, se separan y se desechan. La
5 solución de sulfuro bórico se somete seguidamente a la ope-
ración de la oxidación parcial con gases oxigenados. La oxi-
dación se practica a temperaturas de preferentemente 60 a
80° C. Convenientemente se lleva a cabo la oxidación en dis-
positivos y grupos en los que los gases de acción oxidante,
10 o bien pueden ser aspirados por el grupo durante el proceso
de agitación en sí, o bien en los que pueden ser aliminados
de manera dosificable, en forma finamente distribuida. Dis-
positivos de dicha clase son, por ejemplo, celdas de flota-
ción y celdas de aireación, tal como se emplean para la de-
15 puración biológica de aguas residuales, agitadores con ab-
sorción de gas, así como sirenas mezcladoras con alimenta-
ción de gas. Es conveniente, que la oxidación tenga lugar en
en varios dispositivos individuales del tipo mencionado,
montados unos tras otros, de tal modo que el tiempo de per-
20 manencia del sulfuro bórico ascienda en total a 1 a 2 horas,
según la concentración de la solución de partida. La solu-
ción de sulfuro bórico se trata en los dispositivos del ti-
po citado con un exceso de la corriente de gas de acción
oxidante. El exceso preciso de oxígeno depende a este par-
25 ticular ampliamente de los detalles constructivos de los
dispositivos empleados en cada caso, y de su rendimiento.
Ahora bien, estas circunstancias, tal como la distribución
de la corriente de gas oxigenado en el líquido, pueden ave-
riguarse facilmente a base de ensayos individuales.

30 No obstante, y de acuerdo con la experiencia, puede

1 valer como regla una cantidad de oxígeno 1 1/2 a 2 veces ma-
yor que la precisa estequiométricamente. En cuanto en la so-
lución de la reacción ha progresado la oxidación del sulfu-
ro bórico hasta tal punto que se ha producido hidróxido de
5 bario y polisulfuro bórico a partes iguales, se enfría la
solución y se separa el hidróxido de bario cristalizado. La
solución de polisulfuro bórico restante después de la sepa-
ración del hidróxido de bario, se vuelve a caldear a conti-
nuación a temperaturas de entre aproximadamente 20 y 95° C,
10 con preferencia de aproximadamente 60° C, y se oxida con ga-
ses oxigenados, para formar tiosulfato bórico. Este precipi-
ta en forma difícilmente soluble, y se separa de manera
apropiada, por métodos en sí conocidos, tales como decanta-
ción o filtración. El residuo se seca y, junto con espato
15 pesado y carbón, pasa de nuevo al proceso de reducción. El
filtrado es devuelto asimismo a la circulación, y es emplea-
do en la lixiviación del sulfuro bórico.

La oxidación del polisulfuro bórico para convertirlo
en tiosulfato bórico puede efectuarse de manera continua en
20 los mismos grupos que son empleados también en la oxidación
del sulfuro bórico, por ejemplo, agitadores de flotación
autoaspirantes o de aireación forzosa. Al ser empleados agi-
tadores de flotación, el sólido producido durante la oxida-
ción puede ser separado en forma especialmente ventajosa de
25 la solución clara en calidad de espuma desbordante, con lo
que tiene ya lugar un espesamiento previo del sólido, espe-
samiento que facilita la filtración siguiente, y se reduce
el volumen de líquido que ha de ser filtrado.

Las ventajas del procedimiento de acuerdo con el in-
30 vento estriban en que en un procedimiento continuo, y a par-

1 tir de espato pesado, se obtiene un hidróxido de bario muy
puro y libre de compuestos de azufre, a la vez que un sub-
producto bien aprovechable, en forma de azufre elemental.

5 El invento será explicado con más detalle a base de los
ejemplos siguientes:

Ejemplos

Reducción de espato y lixiviación

10 148,5 g de espato pesado con 95 % de $BaSO_4$ (141,1 g de
 $BaSO_4$) se mezclan con 31,4 g del residuo de la oxidación -
(calculado como $BaSO_3$) procedente de la fase 1ª (operación
parcial 2ª de las ecuaciones de la página 3), 119,3 g resi-
duo de la oxidación (BaS_2O_3) procedente de la fase 2ª (opera-
ción parcial 3ª de la ecuación de la página 3), y 38,3 g de
15 coque.

Esta mezcla se calcina en un horno de tubo giratorio,
tipo laboratorio, durante 2 horas de manera discontinua a -
1000° C, sin influencia de la atmósfera gaseosa del horno.
El grado de reducción asciende con ello a 90 %, evaporándose
20 se 13,8 g de azufre, y obteniéndose una fusión bruta de BaS
con un contenido de BaS de 80,6 % = 187,1 g.

La fusión bruta con un contenido de BaS de 187,1 g se
lixivia en 1 l. de aguas madres procedentes de la oxidación
lixiviadora de BaS_x , que contiene 4,0 g de BaS disuelto, -
25 agitándose para ello durante 1 hora a 80° C. El residuo de
componentes sin reducir se separa mediante filtración, se -
lava con 50 ml de agua caliente y se desecha.

Oxidación de BaS (obtención de $Ba(OH)_2$)

30 La lejía de BaS obtenida (1 l.), con 191,1 g de BaS, se
gasifica a 60 - 80° C durante 2 horas con aire en una celda
de oxidación. Los $BaCO_3$, $BaSO_3$, $BaSO_4$ formados en la oxida-

1 ción se extraen a continuación mediante filtración, y se
agregan de nuevo en la reducción. Calculados como $BaSO_3$, se
obtienen aquí 31,4 g.

5 El $Ba(OH)_2$ es hecho cristalizar mediante enfriamiento
de la lejía filtrada a $15^\circ C$, se separa por medio de centri-
fugado, y se lava con aproximadamente 100 ml de agua de hie-
lo. La pesada asciende a

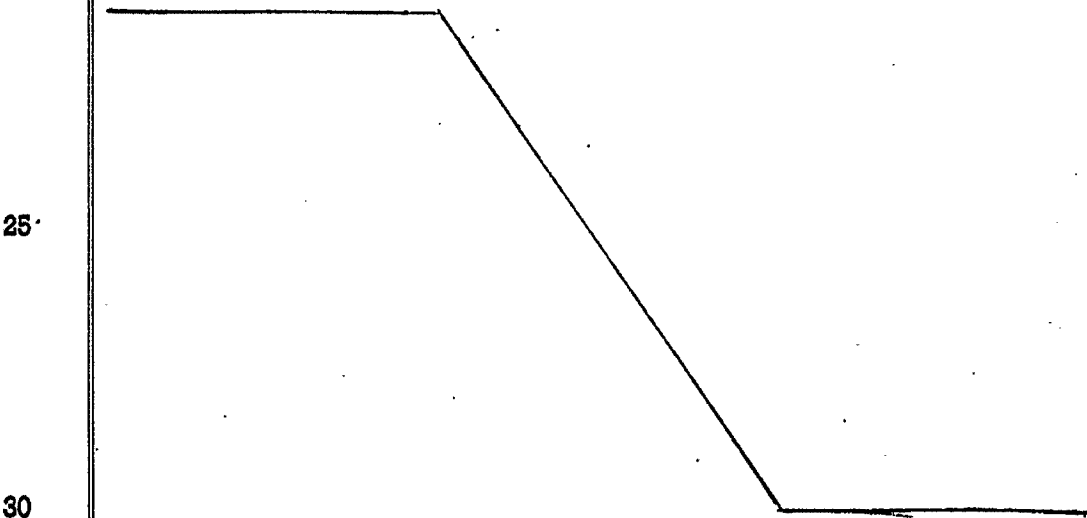
$$152,0 \text{ g de } Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O = 91,1 \text{ g de } Ba(OH)_2 \cdot H_2O.$$

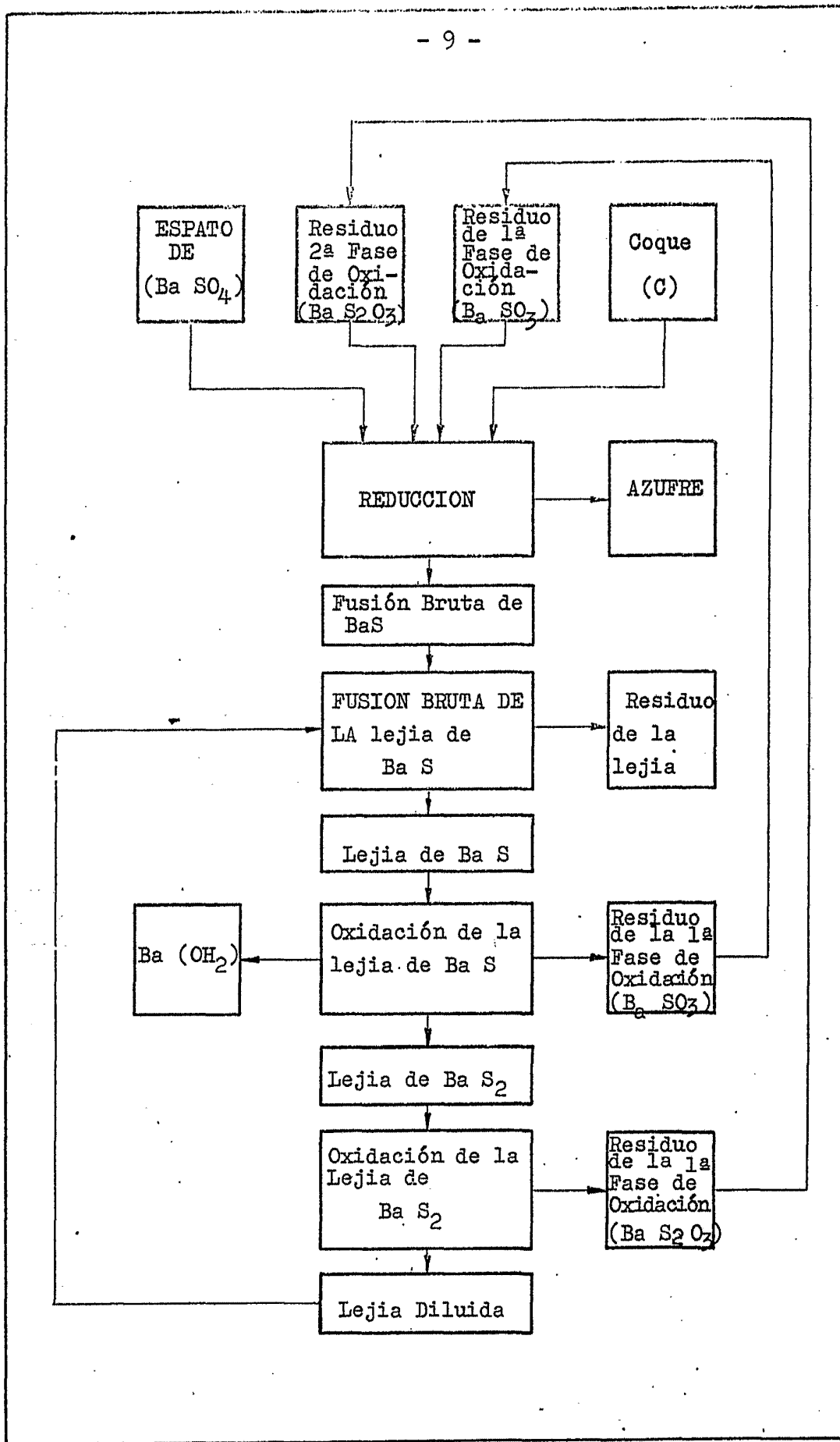
10 Las aguas madres (1 l) reunidas con el agua de lavado
contienen 85,0 g de BaS_x en forma de BaS_x .

Oxidación de BaS_x (obtención de BaS_2O_3)

15 La lejía de BaS_x (1 l de aguas madres procedentes de
la cristalización de $Ba(OH)_2$) se oxida asimismo en una celda
de oxidación en el transcurso de 2 1/2 horas, a aproxima-
mente $60^\circ C$. La cantidad de aire asciende a este particular
a 1,6 l/l de lejía. A partir de 85,0 g de BaS_x en forma de
 BaS_x se pueden obtener 119,3 g de BaS_2O_3 .

20 4,0 g de BaS_x en forma de BaS_2O_3 permanecen en el filtra-
do, que es devuelto a la lixiviación de la fusión bruta de
 BaS_x .





1 En resumen, la Patente de Invención que se solicita de-
berá recaer sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

5 1. Un procedimiento para la obtención continua de hi-
dróxido de bario a partir de espato pesado, caracterizado
porque

a) el espato pesado se reduce a alta temperatura con
carbono, y el sulfuro bórico en bruto formado se se-
para de la masa de la reacción mediante lixiviación
10 en caliente;

b) el sulfuro bórico en bruto disuelto se oxida par-
cialmente por medio de gases oxigenados, hasta una
proporción de en cada caso 50 % molares de hidróxi-
do de bario y polisulfuro bórico, precipitándose me-
15 diante cristalización el hidróxido de bario formado,
que se separa;

c) el polisulfuro bórico contenido en las aguas madres
se oxida mediante gases oxigenados para formar tio-
sulfato bórico, difícilmente soluble, que se separa
20 para a continuación

d) devolver al proceso de reducción el tiosulfato bá-
rico separado.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación
1, caracterizado porque la reducción se practica a una tem-
25 peratura de 800 a 1300^o, con preferencia de 1000 a 1200^o C.

3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicacio-
nes 1 y 2, caracterizado porque el tratamiento con gases
oxigenados se practica a una temperatura de 20 a 95^o, con
preferencia de 60 a 80^o C.

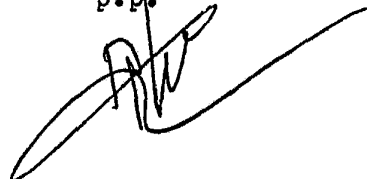
30 4. Se reivindica por último como objeto sobre el que -

1 ha de recaer la patente de inención que se solicita: UN PRO
CEDIMIENTO PARA LA OBTENCION CONTINUA DE HIDROXIDO DE BARIO
A PARTIR DE ESPATO PESADO.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente memoria descriptiva que consta de once páginas mecano-
grafiadas.

Madrid, 23 de Diciembre de 1.975

BERNARDO UNGRIA
p.p.



10

15

20

25

30