



РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 060 946** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 01 G 23/00, C 01 F 11/00**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **5057719/26**, 05.08.1992

(46) Опубликовано: **27.05.1996**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **1. Авторское свидетельство СССР N 383364**, кл. C 01G 23/00, 1974. **2. Заявка ФРГ N 3635532**, кл. C 01G 23/00, C 01F 11/00, 1988.

(71) Заявитель(и):

**Инженерно-внедренческий кооператив
"Мыслитель"**

(72) Автор(ы):

**Вахменина О.Н.,
Бокман Г.Ю.,
Семенов А.В.,
Лимарь Т.Ф.,
Ротенберг Б.А.**

(73) Патентообладатель(ли):

**Инженерно-внедренческий кооператив
"Мыслитель"**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНАТА БАРИЯ

(57) Реферат:

Использование: получение соединений титаната бария для изготовления высокочастотных керамических конденсаторов. Сущность изобретения: готовят растворы тетрахлорида титана, хлорида бария и щавелевой кислоты. Смешивают их при мольном соотношении 1 : 1, 1 : (2,0 - 2,2). Отделяют полученный осадок - титанилоксалат бария - от маточника. Осадок

промывают и прокаливают. Маточник обрабатывают карбонатом бария при $T : Ж = 1 : (4 - 5)$ с последующей выдержкой при нагревании до pH 5 - 6. Отделяют образовавшийся осадок от раствора хлорида бария. Раствор разделяют на две части. Первую часть возвращают на стадию смешивания исходных растворов. Вторую часть выпаривают с получением товарного продукта. 2 з. п. ф-лы.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 060 946** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 01 G 23/00, C 01 F 11/00**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **5057719/26, 05.08.1992**

(46) Date of publication: **27.05.1996**

(71) Applicant(s):
Inzhenerno-vnedrencheskij kooperativ "Myslitel"

(72) Inventor(s):
**Vakhmenina O.N.,
Bokman G.Ju.,
Semen'kov A.V.,
Limar' T.F.,
Rotenberg B.A.**

(73) Proprietor(s):
Inzhenerno-vnedrencheskij kooperativ "Myslitel"

(54) **METHOD FOR PRODUCTION OF BARIUM TITANATE**

(57) Abstract:

FIELD: production of ceramic capacitors.
SUBSTANCE: initially solutions of titanium tetrachloride, barium chloride and oxalic acid are prepared. Then said solutions are mixed at ratio 1:1.1:(2.0-2.2). Thus prepared precipitate which represents titanyl-oxalate of titanium is separated of mother solution. Said precipitate is washed and calcined. Mentioned above mother solution is treated by barium titanate, ratio of

solid and liquid phases being 1:4-5). Then sustaining by heating till pH is 5-6 is carried out. Thus obtained precipitate is separated of solution of barium chloride. Thus prepared solution is divided in two portions. The former is removed at stage of mixing of origin components, the latter portion is evaporated to produce commercial product. EFFECT: improves efficiency of method. 3 cl

Изобретение относится к соединениям титана, в частности к способам получения титанатов щелочно-земельных металлов, которые могут быть использованы при изготовлении высокочастотных керамических конденсаторов.

Известен способ получения титанатов двухвалентных металлов путем взаимодействия растворов тетрахлорида титана и хлорида двухвалентного металла с оксалатом аммония и водным раствором аммиака с последующим отделением получаемого осадка от раствора и его прокаливанием [1]

Недостатком способа является сложность получения конечного продукта высокой чистоты, так как осаждение в щелочной среде не дает очистки от примесей.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и получаемому результату является способ получения титаната бария термическим разложением титанилоксалата бария. По этому способу для получения титанилоксалата бария водный раствор хлорида бария при интенсивном перемешивании при 20-60°C добавляют по каплям в водный раствор, содержащий щавелевую кислоту и оксихлорид титана. Осадок прокаливают при 900-1300°C [2]

Недостатком данного способа, а также других химических способов получения титаната бария является большое количество маточных растворов, являющихся отходом производства и требующих утилизации и обезвреживания. Однако в настоящее время важное значение приобретает разработка безотходных или малоотходных производств, кроме того, нейтрализованные кислые маточные растворы могут служить бариевым сырьем для получения титанатов бария.

Задачей изобретения является упрощение процесса получения титаната бария за счет сокращения технологических стадий, утилизация отходов и создание малоотходного производства титаната бария.

Цель достигается тем, что в способе получения титаната бария путем взаимодействия растворов тетрахлорида титана и хлорида бария с щавелевой кислотой с последующим отделением титанилоксалата бария от маточного раствора и его прокаливанием, новым является то, что смешение исходных растворов поддерживают при мольном соотношении титан:барий: $C_2O_4^{2-}$, равном 1:1,1:(2,0-2,2), после отделения титанилоксалата бария маточный раствор обрабатывают карбонатом бария при соотношении Т:Ж=(4,0-5,0) с последующей выдержкой при нагревании до pH 5-6 с получением твердого осадка и раствора хлорида бария, который отделяют от осадка и разделяют на два потока, причем первый поток направляют на стадию получения титанилоксалата бария, а второй поток направляют на выпаривание с получением товарного продукта, причем отношение потоков поддерживают 1:(2,5-3).

Обработка маточного раствора карбонатом бария позволит получить исходные реагенты для процесса получения титаната бария, а также уменьшить выбросы отходов в окружающую среду, упростить процесс. Однако для проведения такой операции необходимо соблюдать определенные условия, выявленные в процессе проведения опытно-промышленных испытаний. Так, обработка маточного раствора карбонатом бария при соотношении Т:Ж=(1:(4,0-5,0)) создает условия 100%-ной нейтрализации соляной и щавелевой кислот и полного перехода в осадок гидроокиси титана, а соблюдение молярного соотношения $Ti:Ba:C_2O_4^{2-}=1:1,1:(2,0-2,2)$ обеспечивает стабильное получение порошков титаната бария стехиометрического состава. Разделение растворов хлорида бария на два потока позволяет получать дополнительно новые химические вещества и ликвидировать передел приготовления раствора хлорида бария.

Способ осуществляют следующим образом.

Маточные растворы после отделения титанилоксалата бария (ТОБ), содержащие 57-63 г/л HCl, 1,5-3,5 г/л $H_2C_2O_4$, 6-9 г/л $BaCl_2$, 0,3-0,65 г/л $TiCl_4$, нейтрализуют карбонатом бария при Т:Ж=1:(4-5) до pH 5-6 и отфильтровывают выпавший осадок, который представляет собой промпродукт, требующий дальнейшей переработки. Расчетное количество полученного раствора хлорида бария добавляют при перемешивании к смеси водных растворов щавелевой кислоты и оксихлорида титана при 60-70°C, выдерживая мольное

соотношение титан:барий: $C_2O_4^{2-} = 1:1,1:(2,0-2,2)$. Избыточное количество раствора $BaCl_2$ выпаривают с получением товарного хлорида бария. Образовавшийся осадок титанилоксалата бария отфильтровывают и прокаливают при $700-1150^\circ C$, а маточный

раствор вновь направляют на стадию нейтрализации.

Пример 1. Для получения 1 кг титаната бария готовят водные растворы четыреххлористого титана и хлористого бария с концентрацией 2-2,5 и 0,8-1,2 моль/л соответственно. Для приготовления растворов используют четыреххлористый титан и хлористый барий. В реакционный сосуд с приготовленным в количестве 8,1 кг раствором щавелевой кислоты концентрацией 1,2 моль/л, нагретым до $65 \pm 5^\circ C$, подают 2,64 кг приготовленного 2М раствора четыреххлористого титана и 5 кг 1,2М раствора $BaCl_2$. Количество реагирующих веществ рассчитывают, исходя из молекулярного соотношения титан:барий: $C_2O_4^{2-} = 1:1,1:2,0$. Суспензию перемешивают при $65 \pm 5^\circ C$ в течение 50-60 мин со скоростью 60-90 об/мин, затем выливают в отстойник для охлаждения. Отделяют осадок титанилоксалата бария (2,9 кг) от маточных растворов, отмывают от хлор-иона и прокаливают при $700-1150^\circ C$ в течение 9 ч. Получают 1 кг титаната бария, содержащего BaO 65,55% TiO_2 34,45% Массовая доля свободного оксида бария $BaO_{св}$ 0,54% молекулярное отношение оксида бария к оксиду титана BaO/TiO_2 1,0, удельная поверхность порошка $S_{уд} = 2,2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Маточный раствор, содержащий 63 г/л HCl , 2,25 г/л $H_2C_2O_4$, 6,9 г/л $BaCl_2$, 0,57 г/л $TiCl_4$, в количестве 12,94 кг направляют на стадию обработки карбонатом бария. Выход $BaTiO_2$ составил 95,0%

В маточный раствор в количестве 12,94 кг загружают 2,71 кг карбоната бария. Полученную суспензию нагревают до температуры $40 \pm 5^\circ C$ и, перемешивая, выдерживают до pH 5-6. Образующийся в результате взаимодействия $BaCO_3$ с щавелевой кислотой и тетрахлоридом титана осадок фильтруют и получают 0,26 кг продукта состава, мас. BaC_2O_4 36,8; $TiO(OH)_2$ 3,3; $BaCO_3$ 29,8; H_2O 30. Отфильтрованный раствор в количестве 14,5 кг, содержащий 1,1 моль/л хлорида бария, разделяют на две части. Одну часть раствора возвращают на стадию получения титанилоксалата бария. Соотношение объемов смешиваемых растворов рассчитывают, исходя из концентрации полученного раствора хлорида бария и молекулярного соотношения $Ti:Ba:C_2O_4^{2-} = 1:1,1:2,2$, а именно 5,4 кг 1,1 М раствора хлорида бария, 2,6 кг 2М раствора тетрахлорида титана и 8,75 кг 1,2 М раствора щавелевой кислоты смешивают при температуре $65 \pm 5^\circ C$ со скоростью 60-90 об/мин в течение 50-60 мин и выливают в отстойник для охлаждения. Затем суспензию фильтруют и отмывают осадок от хлор-иона и прокаливают при $700-1150^\circ C$ в течение 9 ч. Получают 1,01 кг $BaTiO_3$. Качество готового продукта соответствует следующим данным: BaO 65,5% TiO_2 34,1% молекулярное отношение оксида бария к оксиду титана BaO/TiO_2 1, удельная поверхность порошка $2,50 \text{ м}^2/\text{г}$. Титанат бария соответствует требованиям ТУ 6-09-27-305-91. Выход титаната бария 96%

Маточные растворы, содержащие 62,33 г/л HCl , 1,5 г/л $H_2C_2O_4$, 0,65 г/л $TiCl_4$, 8,5 г/л $BaCl_2$ в количестве 13 кг вновь направляют на стадию обработки карбонатом бария.

Промыводы, полученные после промывки осадка титанилоксалата бария, содержащие 9,5 г/л HCl , используют на стадии приготовления раствора тетрахлорида титана или вместе с маточными растворами направляют на стадию нейтрализации. 9, 11 кг оставшегося раствора хлорида бария выпаривают с получением 1,8 кг реактивного $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Таким образом, осуществление изобретения позволяет упростить процесс производства титаната бария за счет исключения операции приготовления раствора хлорида бария, решает вопрос переработки и утилизации отходов и обеспечивает создание малоотходной технологии.

Формула изобретения

1. Способ получения титаната бария, включающий приготовление исходных растворов

тетрахлорида титана, хлорида бария и щавелевой кислоты заданных концентраций, смешивание полученных растворов с получением титанилоксалата бария, отделение его от маточного раствора с последующей промывкой осадка и прокаливанием, отличающийся тем, что смешение исходных растворов тетрахлорида титана, хлорида бария и щавелевой

5 кислоты производят при мольном соотношении 1 1,1 (2,0 2,2), а маточный раствор, полученный после отделения титанилоксалата бария, обрабатывают карбонатом бария с получением твердого осадка и раствора хлорида бария, который отделяют от осадка и разделяют на два потока, причем первый возвращают на стадию смешения исходных растворов, а вторую часть выпаривают с получением товарного продукта.

10 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что обработку маточного раствора карбонатом бария проводят при Т Ж 1 (4,0 5,0) с последующей выдержкой при нагревании до pH 5 6.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что первый поток отделяют от общего количества раствора хлорида бария в массовом отношении 1 2,7.

15

20

25

30

35

40

45

50