

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 799

(21) PV 2785-89.R
(22) Přihlášeno 06 05 89

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 7/07

(40) Zveřejněno 13 12 89
(45) Vydáno 04 07 91

(75) Autor vynálezu KADLAS PRAVDOMIL ing. CSc., PŘEROV

(54) Způsob zpracování odpadní kyseliny
chlorovodíkové

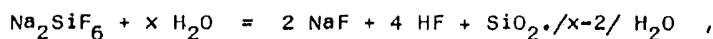
(57) kyselý a zasolený matečný roztok po srážení se ohřeje alespoň na 50 °C, čímž se urychlí rozklad rozpuštěného Na_2SiF_6 na HF, NaF a gel $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Posledně jmenovaný se oddělí, bilanční část získaného čirého roztoku se dosytí NaCl a použije k novému srážení. Přebytek roztoku se podrobí rektifikaci ke zvýšení obsahu HCl alespoň na 13 % hmotnosti. K takto zahuštěné kyselině chlorovodíkové se přidá tolik vápenaté soli, s výhodou CaCO_3 , aby se obsah vápenatého iontu v roztoku zvýšil na hodnotu o 20 % hmot. převyšující stechiometrickou potřebu k úplnému vysrážení fluoridových iontů ve formě fluoridu vápenatého. K takto upravenému roztoku se přidá vratný destilační zbytek z následné operace v takovém množství, aby se celkový obsah solí ve směsném roztoku zvýšil minimálně na 10 % hmot. Roztok se pak případně ochladí na teplotu 40 °C a nižší a při této teplotě se za mírného míchání nechá zrást alespoň 3 hodiny. Během chlazení a zrání se vylučuje CaF_2 , který se posléze oddělí a z filtrátu vydestiluje 13 a 18% kyselina chlorovodíková, obsahující maximálně 0,1 % hmot. kyseliny fluorovodíkové.

Vynález se týká způsobu zpracování odpadní kyseliny chlorovodíkové vznikající při výrobě hexafluorokřemičitanu sodného ze zředěné kyseliny hexafluorokřemičité srážením chloridem sodným, spočívajícího v rozkladu rozpuštěného Na_2SiF_6 tepelnou hydrolýzou s použitím části takto upravené kyseliny ke zpětnému srážení po dosycení NaCl . V druhé části roztoku se rektifikací zvýší obsah HCl min. na 13 % hmot. a přidávkou vápenatého iontu, následovaným přidáním destilačního zbytku, se ochlazením vysráží většina fluoridových iontů jako CaF_2 . Z oddělené kapalně fáze se vydestiluje 13 až 18% kyselina chlorovodíková, destilační zbytek se zčásti vrací do operace srážení CaF_2 , druhá část se neutralizuje hydroxidem sodným, načež se přebytečný Ca^{2+} iont vysráží uhličitanem sodným. Kapalně fáze se vrací po dosycení NaCl ke srážení, tuhá slouží jako druhotný zdroj Ca^{2+} iontů ke srážení CaF_2 . Postupem se docílí prakticky bezodpadového zpracování kyseliny hexafluorokřemičité, odpadající např. při výrobě fosforečných hnojiv nebo kyseliny fosforečné, při získání dalšího cenného produktu - středně koncentrované kyseliny chlorovodíkové - a druhotné fluorové suroviny - fluoridu vápenatého.

Při výrobě hexafluorokřemičitanu sodného srážením z kyseliny hexafluorokřemičité roztokem chloridu sodného vzniká zředěný a zasolený roztok kyseliny chlorovodíkové. Taková kyselina s koncentrací HCl do 5 % hmot. je technicky prakticky nepoužitelná a běžně se zneškodňuje neutralizací hydroxidem vápenatým za vzniku rozpustného chloridu vápenatého. Neutrální zasolená odpadní voda se pak vypouští do povrchového toku nebo do moře podle polohy zpracovatelského závodu. Vypouštěním do sladkovodních povrchových vod se však takto zvyšuje nežádoucí obsah solí, byť hygienicky nezávadných v dosahovaných koncentracích. Proto se problém zpracování odpadní HCl z uvedené výroby stává velmi aktuální, zejména ve vnitrozemských státech. Dosud navržené postupy, např. použití k rozkladu fosfátů, tento nedostatek neřeší, protože se chloridy v jiné formě opět do odpadních vod dostávají i když po dvojím využití potenciálu kyselin.

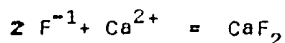
Nyní bylo zjištěno, že vhodným postupem lze uvedený roztok prakticky bezodpadově zpracovat na technicky použitelnou středně koncentrovanou kyselinu chlorovodíkovou. Sodné soli, obsažené v odpadní kyselině, se využijí zpětně ke srážení Na_2SiF_6 . Postup zahrnuje několik dále popsaných návazných operací:

Matečný roztok (ze srážení hexafluorokřemičitanu sodného podle popisovaného způsobu kyselinou a chloridem sodným nasyceným roztokem), obsahující až 10 % hmot. HCl a do 3,5 % hmot. solí, se nejprve zbaví rozpuštěného Na_2SiF_6 tepelnou hydrolýzou, probíhající zjednodušeně podle celkové reakce:



vedené při teplotě alespoň 50 °C po dobu nejméně 10 minut.

Gel $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ se oddělí, část získaného roztoku se dosytí NaCl a použije pro nové srážení Na_2SiF_6 . Bilanční přebytek roztoku se rektifikací upraví tak, aby se koncentrace HCl zvýšila alespoň na 13 % hmot. K takto zahuštěnému roztoku se přidá vápenatá sůl, s výhodou CaCO_3 nebo CaCl_2 , v takovém množství, aby přebytek vápníku v kapalně fázi činil minimálně 20 % hmot. stechiometrické potřeby podle reakce:



Roztok takto upravený se smíchá s takovým množstvím recirkulujícího destilačního zbytku z následné operace, aby se obsah solí v soustavě zvýšil minimálně na 10 % hmotnosti. Potom se roztok ochladí alespoň na 40 °C a při zvolené koncové teplotě ponechá při mírném míchání alespoň 3 hodiny. Během chlazení a "zrání" se vylučuje tuhá CaF_2 v dobře separovatelných mikrokrystalcích. Roztok po oddělení tuhé fáze se podrobí destilaci, při níž se získává až 18% (hmotnostně) kyselina chlorovodíková, obsahující maximálně

0,1 % hmot. kyseliny fluorovodíkové. Část destilačního zbytku se vrací ke srážení CaF_2 . Zbytek se neutralizuje hydroxidem sodným a vápenatý iont se prakticky úplně odstraní následným srážením uhličitanem sodným. Takto získaná suspenze se rozdělí a kapalná fáze po případném dosycení NaCl vrací zpět ke srážení Na_2SiF_6 . Oddělená tuhá fáze, obsahující CaCO_3 a CaF_2 , se s výhodou použije jako doplňkový zdroj vápenatého iontu zpětně ke srážení CaF_2 .

Fluorid vápenatý, oddělený po operaci svého srážení, lze po promytí a eventuelním vysušení výhodně použít jako vysoce koncentrované druhotnou surovinou pro výrobu např. fluorovodíku.

Výše popsaným postupem lze prakticky zcela vyloučit vznik odpadních solí při výrobě hexafluorokřemičitanu sodného srážením z roztoku kyseliny hexafluorokřemičité nasyceným roztokem chloridu sodného.

Příklad 1

Po vysrážení Na_2SiF_6 z H_2SiF_6 směsí kyselého vratného matečného roztoku a upraveného destilačního zbytku (neutralizací NaOH a vysrážením Ca^{2+} jako CaCO_3) nasycený NaCl byl po separaci krystalků získán matečný roztok - zředěná kyselina chlorovodíková - s tímto základním složením:

HCl - 7,4 % hmotnosti, Na_2SiF_6 - 0,7 % hmotnosti, soli celkem - 2,8 % hmotnosti, v množství 1 500 g. Roztok byl zahřát na 60°C a při této teplotě ponechán po dobu 30 minut. Vyloučený gel $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ byl oddělen vakuovou filtrací a získalo se 1 450 g roztoku, prakticky zbaveného iontů SiF_6^{2-} . Obsah kyselých složek v přepočtu na HCl se zvýšil na 7,8 % hmot. 450 g takto upraveného matečného roztoku se vrátilo zpět k nasycení NaCl , 1 000 g bylo rektifikací upraveno na obsah HCl 14,1 % hmot. při poklesu celkové hmotnosti na 550 g. Obsah solí se zvýšil na 5,1 % hmot., z toho činil obsah fluoridových iontů 0,7 % hmot. K roztoku se přidalo 12 g jemně mletého vápence s obsahem CaCO_3 97 % hmot. Potom se roztok doplnil 515 g horkého destilačního zbytku, který obsahoval 23 % solí a 9 % kyselých složek, vyjádřených jako kyselina chlorovodíková. Výsledná směs měla teplotu 82°C a během 30 minut byla ochlazená na 36°C . Při snížení teploty na 68°C se začala vylučovat tuhá fáze ve formě jemných krystalků. Po dosažení koncové teploty se suspenzí míchalo 4 hodiny. Potom byla tuhá fáze oddělena a promyta vodou. Spojený filtrát v množství 1 060 g, obsahující 0,1 % hmot. fluoridových iontů, byl podroben destilací až do objevení tuhé fáze v destilačním zbytku. Získalo se 400 g 16,1% kyseliny chlorovodíkové, obsahující 0,07 % HF . Ze 660 g destilačního zbytku bylo odděleno 515 g ke srážení CaF_2 . Zbytek byl neutralizován 41% NaOH až do pH 4,0, načež z něj byl práškovým Na_2CO_3 vysrážen CaCO_3 . Ke konci neutralizace se z roztoku srážel zbytek fluoridového iontu jako CaF_2 , takže po skončení celé operace bylo po separaci tuhé fáze získáno celkem 160 g 25% roztoku NaCl , který byl použit k novému srážení Na_2SiF_6 spolu s nasyceným kyselým upraveným matečným roztokem v bilančně potřebném množství. Tuhá fáze se použila k novému srážení CaF_2 , aby se využil přítomný CaCO_3 .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpracování odpadní kyseliny chlorovodíkové z výroby hexafluorokřemičitanu sodného, vyznačující se tím, že se nejprve podrobí tepelné hydrolýze rozpuštěného Na_2SiF_6 při minimální teplotě 50°C v trvání nejméně 10 minut, načež se oddělí vzniklý gel $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, pak se část roztoku po nasycení chloridem sodným použije k novému srážení Na_2SiF_6 , druhá část se rektifikuje tak, aby se v ní obsah HCl zvýšil alespoň na 13 % hmotnosti a k takto upravené odpadní kyselině se přidá takové množství vápenaté soli, s výhodou CaCO_3 nebo CaCl_2 , aby vápenatý iont v roztoku

byl proti fluoridovanému v přebytku nejméně 20 % hmotnosti proti potřebě reakce $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{F}^{-} = \text{CaF}_2$, a dále tolik destilačního zbytku z hlavní separace, aby se obsah solí ve smíšeném roztoku zvýšil alespoň na 10 % hmotnosti, potom se roztok ochladí na teplotu 40 °C nebo nižší, při koncové teplotě se nechá zrát minimálně 3 hodiny, pak se oddělí vyloučený CaF_2 a z kapalně fáze se vydestiluje až 18% kyselina chlorovodíková, obsahující minimálně 0,1 % hmotnosti kyseliny fluorovodíkové.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že přebývající část destilačního zbytku se neutralizuje hydroxidem sodným a přítomné vápenaté ionty se následně vysrážejí uhličitanem sodným, načež se tuhá fáze oddělí a roztok po případném dosycení chloridem sodným se použije opět ke srážení Na_2SiF_6 .
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že tuhá fáze vznikající při odstraňování fluoridových iontů se promyje a případně vysuší, čímž se získá dále využitelný fluorid vápenatý.
4. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že oddělená tuhá fáze se zpětně použije ke srážení fluoridu vápenatého.