



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

227703

(11)

(51)

(22) Prihlásené 03 10 80  
(21) (PV 6682-80)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 01 D 11/02

(40) Zverejnené 15 09 83

(45) Vydané 15 05 86

(75)  
Autor vynálezu

BUMBÁLEK VÁCLAV ing., HORÁK VÁCLAV ing., PROKLEŠKA FRANTIŠEK ing.,  
PRAHA, PLIEŠOVSKÝ JÁN ing., ŠOTEK PAVEL ing.,  
SEHNÁLEK FRANTIŠEK doc. ing. CSc., KOŠICE

(54) Spôsob čistenia roztokov chloridu horečnatého

1

Vynález sa týka spôsobu odstraňovania vápnika z chloridových roztokov, vznikajúcich pri chemickej úprave horečnatých surovín na produkty vhodné najmä pre ďalšie spracovanie na obohatené žiaruvzdorné materiály.

Takto vznikajúce roztoky môžu byť svojím zložením veľmi rozdielne, pretože je známych niekoľko spôsobov chemickej úpravy prírodných horečnatých surovín, medziproduktov alebo odpadov ich fyzikálnej alebo tepelnej úpravy chloridačnými postupmi, ktoré je možné použiť samostatne, alebo v kombinácii.

Pri výrobe aktívneho kyslíčnika horečnatého založenej na tepelnom rozklade roztoku chloridu horečnatého, rozpúšťajú sa horečnaté suroviny v kyseline chlorovodíkovej a po oxidácii rmutu sa zrážajú hydroxidy trojmocných iónov kovov úpravou hodnoty pH roztoku a oddeľia sa filtráciou. Odvápnenia roztoku je možné dosiahnuť podľa známeho postupu prídavkom síranových iónov, avšak s ohľadom na pomerne veľkú rozpustnosť síranu vápenatého v danom prostredí je toto málo účinné, takže produkt po termickom rozklade vykazuje zvýšený obsah síranov vápnika a tiež chloridov, čo je nežiadúce.

Na vyzrážanie vápnika je možné použiť kyselinu šťavelovú, čo má oproti použitiu síranových iónov tú výhodu, že sa dosiahne účinnejšieho odvápnenia a pri tepelnom spracovaní roztoku chloridu horečnatého sa prebytok činidla rozloží na oxid uhličitý a vodu. Celý postup odvápnenia a regenerácie použitej kyseliny rozkladom šťavelanu vápenatého kyselinou sírovou je veľmi komplikovaný, vyžaduje niekoľko operácií a je preto ekonomicky málo atraktívny.

Za výhodnejšie sa považuje odstránenie vápnika vo forme uhličitanu vápenatého sytením

227703

roztoku oxidom uhličitým za prídavku oxidu alebo hydroxidu horečnatého. Tento postup však nie je účinný pri odvápnovaní koncentrovaných roztokov chloridu horečnatého pred ich tepelným rozkladom. Preto sa postupuje tak, že produkt termického rozkladu sa vypiera vodou, pričom do roztoku prechádza prakticky kvantitatívne prítomný chlorid vápenatý a oxid horečnatý sa hydratuje na nerozpustný hydroxid. Chlorid vápenatý v pracovnej vode sa potom prevedie sytením oxidom uhličitým na nerozpustný uhličitán vápenatý a chloridové ióny sa viažu prídavkom oxidu alebo hydroxidu horečnatého ako chlorid horečnatý. Uhličitán vápenatý sa oddelí filtráciou, chlorid horečnatý sa vo forme zriedeného roztoku vracia do technologického okruhu.

Nevýhodou tohoto postupu je vysoká prácnosť a spotreba tepelnej energie na sušenie a kalcináciu vypratého hydroxidu horečnatého.

S cieľom obmedziť energetickú spotrebu popísaného postupu je niekedy možné znížiť obsah vápnika v horečnatej surovine lúhovaním kyselinou soľnou ešte pred vlastnou výrobou roztoku chloridu horečnatého pre termický rozklad. Podobne je možné dosiahnuť odvápnenia kalcinovaného, alebo čiastočne kalcinovaného magnezitu lúhovaním roztokom chloridu horečnatého. V oboch prípadoch sa získajú zriedené roztoky chloridu vápenatého s určitým obsahom chloridu horečnatého.

Roztoky chloridu vápenatého vznikajú ďalej lúhovaním produktov procesu rafinácie magnezitu, alebo kalcinovaného magnezitu vysokoteplotnou chloridáciou, pri ktorej sa dosiahne rafinačného účinku alebo odohnaním pár chloridov železa alebo vysegregovaním železa na prídanom redukovaadle. Pri týchto procesoch sa všetok prítomný vápnik prevedie na chlorid, ktorý sa od rafinovaného produktu oddelí vypieraním vodou. Aj v týchto prípadoch sa vypratý materiál musí sušiť a kalcinovať a vzniklé pracie vody likvidovať niektorým z popísaných spôsobov.

V prípade, že sa roztok chloridu vápenatého spracuje pomocou oxidu uhličitého a čiastočne kalcinovaného magnezitu konverziou na chlorid horečnatý pre termický rozklad, alebo sa vracia do technologického procesu výroby hydroxidu horečnatého po zrážaní roztoku chloridu horečnatého hydroxidom vápenatým, obohacujú sa vratné roztoky alkalickými kovmi. Tieto kovy sú v surovinách v malej miere vždy prítomné, takže je nutné ich z procesu odvádzat.

Nedostatky uvedených postupov odvápnenia chloridových roztokov, ktoré vznikajú spracovaním horečnatých surovín, alebo chemickou úpravou horečnatých surovín, ich medziproduktov, alebo odpadov fyzikálnej, alebo tepelnej úpravy, rieši postup podľa tohto vynálezu, podstatu ktorého spočíva v tom, že sa odvápnenie roztokov dosahuje prevodom vápnika do organickej, vo vode nerozpustnej fáze, ktorá obsahuje kyselinu dialkylfosforečnú alebo jej soli, rozpúšťané v organickom, s vodou nemiesiteľnom rozpúšťadle.

Výhody tohoto postupu sú v tom, že sa do roztoku chloridu horečnatého nevznášajú pri procese odvápnenia iné ióny a že sa prevodom vápnika do organickej fáze s obsahom horečnatej soli kyseliny dialkylfosforečnej koncentrácia odvápneneho roztoku chloridu horečnatého zvýši.

Pri pôsobení dialkylfosforečnej kyseliny rozpustenej v rozpúšťadle nemiesiteľnom s vodou na vodné roztoky, obsahujúce ióny vápnika, prechádzajú vápenaté ióny spolu s ďalšími kationmi do organickej fázy. Selektívnosť prevodu vápnika z vodných roztokov do organickej fázy sa dosahuje udržiavaním koncentrácie voľnej kyseliny chlorovodíkovej, ktorá sa stanoví titračnou metódou vo vodnej fáze jednotlivých extrakčných stupňov.

Potrebnú kyslosť roztokov je možné udržať prídavkom zásaditej zložky v priebehu extrakcie alebo pred extrakciou, čo v prípade odvápnenia roztoku chloridu horečnatého sa s výhodou vykoná hydroxidom, alebo oxidom horečnatým.

## P r í k l a d

Roztok s obsahom  $430 \text{ g MgCl}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $24,1 \text{ g CaCl}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $3,7 \text{ g NaCl} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $3,4 \text{ g KCl} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $1,05 \text{ g SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $0,005 \text{ g Fe} \cdot \text{l}^{-1}$  bol extrahovaný 40 %-ným roztokom kyseliny di-2-etyl-hexyl-fosforečnej v lakovom benzíne v troch stupňoch pri fázovom pomere OF:VF = 2:1. Obsah kyseliny chlorovodíkovej vo vodnej fáze bol udržiavaný vo všetkých stupňoch na hodnotu 200 miligramov  $\text{HCl} \cdot \text{l}^{-1}$  prídavkom kyslíčnika horečnatého. Koncentrácia chloridu vápenatého v rafínate bola  $0,22 \text{ g CaCl}_2 \cdot \text{l}^{-1}$  a koncentrácia alkalických kovov zostala prakticky nezmenená. Súčasne koncentrácia železa v rafínate poklesla pod  $0,001 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ .

## P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob čistenia roztoku chloridu horečnatého, ktorý vzniká napríklad rozpúšťaním horečnatých surovín, produktov, event. medziproduktov ich fyzikálnej, chemickej alebo tepelnej úpravy v kyseline chlorovodíkovej a ktorý obsahuje vápenaté ióny, prípadne ióny iných kovov, napr. alkalických kovov, železa a iných, prípadne iné anióny napríklad síranové, prípadne voľnú kyselinu chlorovodíkovú, prípadne oxidačné činidlá napríklad chlór, peroxid vodíka a iné, vyznačený tým, že vápnik, železo a event. iné koextrahovateľné kovy prevedú do organickej fáze dialkylfosforečnej kyseliny alebo solí tejto kyseliny rozpustných v organickom, s vodou nemiesiteľnom rozpúšťadle napríklad lakovom benzíne, chlorovaných uhľovodíkoch, event. s prídavkom iných činidiel, napríklad vyšších alkoholov.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačený tým, že kyslosť roztokov sa upravuje pred alebo v priebehu extrakcie prídavkom kyslíčnika alebo hydroxidu horečnatého alebo amoniaku na obsah voľnej kyseliny chlorovodíkovej v rozsahu  $0,001$  až  $15 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ , s výhodou na  $0,05$  až  $0,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ .

## 2-výkresy

Original je bez  
výkresu