



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217552
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 04 B 3/00

(22) Přihlášeno 19 07 76
(21) (PV 4754-76)

(40) Zveřejněno 30 04 82

(45) Vydáno 15 09 84

(75)
Autor vynálezu JERMAN ZDENĚK ing. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob snížení obsahu vápníku v roztoku chloridu nebo dusičnanu hořečnatého

1

2

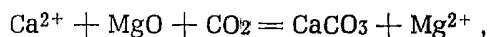
Problém snížení obsahu vápníku v roztoku chloridu nebo dusičnanu hořečnatého se podle vynálezu řeší tak, že se ke zpracovávanému roztoku přidá uhličitán hořečnatý $\text{MgCl}_2/\text{litr}$ a $0,23 \text{ mol CaCl}_2/\text{litr}$ se přidala množství odpovídajícím stech. poměru $\text{MgCO}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O} : \text{Ca}^{2+} = 1 \text{ až } 2$. Srážení se provádí nejlépe při teplotě 10 až 50 °C. Vynález je upotřebitelný zejména při čištění roztoku hořečnatých solí pro výrobu technického MgO.

Vynález pojednává o způsobu odstraňování vápníku z roztoků hořečnatých solí při výrobě technického kysličníku hořečnatého.

Kysličník hořečnatý pro výrobu kvalitních žáruvzdorných hmot se vyrábí z přírodního magnezitu několika postupy: magnezit se nejdříve kalcinuje na tzv. pálený magnezit, obsahující kysličník hořečnatý vedle celé řady jiných pevných složek. Pálený magnezit se pak rozpouští například v kyselině dusičné, chlorovodíkové či uhlíčitě nebo v roztocích amonných solí silných kyselin. Z roztoku obsahujícího převážně hořečnatou sůl se pak buď vylučují sloučeniny hořčíku, které jsou snadno zpracovatelné kalcinací na kysličník hořečnatý nebo v případě roztoku chloridu hořečnatého se provádí vysokoteplotní hydrolýza chloridu hořečnatého na kysličník hořečnatý a chlorovodík (Ruthnerův proces).

S výjimkou karbonátového procesu, u kterého probíhá rozpouštění kysličníku hořečnatého dostatečně selektivně, jsou roztoky hořečnatých solí z jiných procesů značně znečištěny vápníkem z původní suroviny, neboť vápník reaguje s kyselinami přednostně před kysličníkem hořečnatým a také vápník, přítomný jako uhlíčený se do značné míry rozpouští v kyselinách současně s kysličníkem hořečnatým. To znamená, že na rozdíl od jiných nečistot (křemičitany, trojmocné železo), jejichž rozpouštění lze zabránit nebo silně omezit vhodným řešením rozpouštěcí operace, nelze dosáhnout selektivního rozpouštění kysličníku hořečnatého vedle kysličníku vápenatého. Je tedy nutno vylučovat z těchto roztoků vápník ve formě některé málo rozpustné vápenaté soli. Ruthnerův způsob vylučuje vápník ve formě síranu přidávkou roztoku síranu hořečnatého nebo kyseliny sírové. Nevýhodou tohoto postupu je, že vysokoteplotním hydrolytickým zpracováním takto rafinovaného roztoku se získá štěpný produkt, obsahující síranové ionty, které se při následném slinování rozkládají až při vysoké teplotě za tvorby kysličníku siřičitého, což je zřejmě příčinou nižší objemové hmotnosti keramického slínku, získaného z takového štěpného produktu. Objemová hmotnost slínku je důležitým kritériem jeho kvality a má být co největší.

Je známa reakce



které probíhá při karbonataci suspenze páleného magnezitu nebo hydroxidu hořečnatého v roztoku vápenaté soli. Využití této reakce pro odstraňování vápníku z roztoku hořečnaté soli by umožnilo například u Ruthnerova způsobu výroby štěpného produktu MgO s nízkým obsahem síranů a u jiných procesů, u kterých vznikají roztoky hořečnatých solí silných kyselin, by to usnadnilo řešení problému pevných odpadů, protože uhlíčený vápenatý je sanitárně neškodný na rozdíl od odpadní sádry.

Hlavním důvodem, proč se uvedeného způsobu rafinace nepoužívá, je malá objemová výkonnost karbonatačního zařízení, neboť kinetika této reakce je mimo jiné závislá na koncentraci pevného MgO v suspenzi. Obsah vápníku v roztocích získaných rozpouštěním páleného magnezitu je nízký a z ekonomických důvodů nesmí přídavek MgO k roztoku před karbonatací příliš převyšovat množství, které je stechiometricky potřebné pro reakci s vápenatou solí, takže karbonatačně by se musely zpracovávat suspenze s nízkou koncentrací kysličníku hořečnatého.

Vyřešení tohoto problému se dosáhne způsobem podle vynálezu. Předmětem vynálezu je způsob snížení obsahu vápníku v roztoku chloridu nebo dusičnanu hořečnatého obsahujícím případně pevné příměsi, vyznačený tím, že se k tomuto roztoku přidá uhlíčený hořečnatý $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a/nebo $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ v pevném stavu nebo suspenzi v množství odpovídajícím stechiometrickému poměru $\text{MgCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} : \text{Ca}^{2+}$ v roztoku = 1 až 2 nejlépe 1,1 až 1,5 při teplotě 0 až 100° Celsia, nejlépe 10 až 50 °C a po nejméně 5 minutovém míchání se pevné fáze obsahující vápník, oddělí.

Výhodnost předkládaného způsobu odstraňování vápníku spočívá v neškodnosti vznikajícího odpadu, v nízkém obsahu síranů v čištěném roztoku, dostupnosti a laci suroviny používané k odstraňování vápníku.

Bylo zjištěno, že není nutno provádět současně karbonataci a srážecí reakci, ale že se ke srážení vápníku může s výhodou použít produktů karbonatace suspenze kysličníku nebo hydroxidu hořečnatého nebo páleného magnezitu ve vodě nebo v malé části zpracovávaného roztoku. Karbonatace se tedy může provádět se suspenzí obsahující poměrně vysokou koncentraci MgO. To umožňuje podstatně zvětšit objemovou výkonnost karbonatačních aparátů.

Vhodná koncentrace MgO v suspenzi je 20 až 80 kg/m³, nejlépe 30 až 60 kg/m³ vody nebo roztoku. Vhodná teplota pro karbonataci je 0 až 60 °C, nejlépe 10 až 50 °C. Při teplotě pod 18 °C se tvoří $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, při teplotě vyšší $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Oba tyto uhlíčitany jsou účinné pro srážení vápníku. Potřebná doba pro karbonatační reakci je závislá na reaktivnosti páleného magnezitu nebo kysličníku hořečnatého, na teplotě a na parciálním tlaku kysličníku uhlíčitého v plynu použitým pro karbonataci. Reaktivnost páleného magnezitu je závislá na velikosti zrna páleného magnezitu a na způsobu jeho přípravy: čím nižší byla teplota kalcinace magnezitu a čím kratší dobu byl kalcinací vytvořený MgO vystaven vyšší teplotě, tím je pálený magnezit (při určitém granulometrickém složení) reaktivnější. Nelze tedy jednoduše a přesně předepsat dobu karbonatační reakce; použije-li se však pálený magnezit, připravený kalcinací při teplotě nepřevyšující 1000 °C po dobu kratší než 2 hodiny, jehož velikost zrna je z 90 % menší

než 0,06 mm, nepřevyšuje potřebná doba pro 80% karbonataci MgO při 30 °C, p_{CO_2} =

= 10⁵Pa, 1. hodinu. Důležitým kritériem vhodnosti páleného magnezitu pro karbonatační reakci je jeho zdánlivá hustota, stanovená pyknometricky s vodou; jestliže tato hustota má hodnotu 3250 až 3300 kg/m³, je velká pravděpodobnost, že tento materiál bude velmi vhodný pro karbonataci. Pálený magnezit, který má hustotu vyšší než 3400 kg/m³, vyžaduje velmi jemné mletí, aby jeho karbonatační schopnost byla přiměřená. Pro karbonatační operaci jsou vhodné karbotážní aparáty s míchadly, protože v průběhu karbonatace vznikající pevný uhličitan hořečnatý vyvolává, zvláště v případě tvorby jehličkového MgCO₃ · 3H₂O, houstnutí suspenze.

Takto připravené suspenze uhličitanu hořečnatého se pak použijí ke srážení vápníku buď přímo, nebo se ze suspenze oddělí sedimentací nebo filtrací uhličitan hořečnatý a ostatní pevné látky a ke srážení vápníku se použije pevného uhličitanu hořečnatého, případně jeho směsi s jinými pevnými látkami, zbylými po karbonataci páleného magnezitu.

K roztoku, z kterého se má vysrážet vápník, se přidá takové množství uhličitanu hořečnatého pevného nebo v suspenzi, aby stechiometrický poměr MgCO₃ : Ca²⁺ v roztoku byl roven 1 až 2, nejlépe 1,1 až 1,5. Větší přídavek uhličitanu hořečnatého nezlepšuje výrazně odstranění vápníku a je neekonomický, protože se zvětšuje spotřeba páleného magnezitu. Optimální poměr 1,1 až 1,5 je dán skutečností, že v některých případech vzniká vedle uhličitanu vápenatého také sraženina uhličitanu vápenato-hořečnatého, takže spotřeba MgCO₃ · xH₂O je větší než vyžaduje stechiometrie.

Vhodná teplota pro srážení vápníku přídavkem uvedené suspenze je 0 až 100 °C; při 50 °C je většina vápníku vysrážena za 10 až 20 minut. Pro srážecí reakci je nutné účinné míchání po dobu, po kterou je v reagující suspenzi přítomen nezreagovaný uhličitan hořečnatý MgCO₃ · xH₂O. Jestliže roztok hořečnaté a vápenaté soli obsahuje také amonnou sůl (chlorid nebo dusičnan), zkracuje se doba potřebná pro rozpuštění MgCO₃ · xH₂O a pro srážecí reakci. Za přítomnosti amonné soli není rychlost vylučování uhličitanu vápenatého (a vápenato-hořečnatého)

řízena rozpouštěním MgCO₃ · 3H₂O, nýbrž krystalizací uhličitanů vápenatých. V každém případě je vhodné přikročit k filtraci až po delší, provozně únosné době.

Zařazení usazovací nádrže do výrobní linky se proto doporučuje. Nezávisle na vstupní koncentraci vápníku v roztoku se například v roztoku 3M — MgCl₂ sníží koncentrace Ca²⁺ za 24 hodin při 25 °C na 0,02 až 0,04 mol Ca²⁺/litr. Roztok se pak zpracuje některým ze známých postupů. Při jeho zpracování chloridovým Ruthnerovým postupem odpovídá zbývající vápník v roztoku, který všechen přejde do štěpného produktu — MgO, asi 1,5 až 3 % CaO ve štěpném MgO. Obdobným způsobem lze čistit také roztoky dusičnanu hořečnatého.

Jelikož srážecí reakci není na překážku přítomnost nezreagovaných pevných fází, není nutno nerozpuštěný zbytek po rozpuštění MgO z páleného magnezitu před srážením vápníku oddělovat, nýbrž je možno provést oddělení všech pevných fází od roztoku najednou až po vysrážení vápníku.

Příklad 1

K 2 m³ roztoku o koncentraci 2,01 mol MgCl₂/litr a 0,23 mol CaCl₂/litr se přidala suspenze obsahující celkem 0,6 kmol CO₂ vázaného jako MgCO₃ · 3H₂O. Tato směs se za míchání ohřála během jedné hodiny z 25 na 45 °C a zfiltrovala. Získal se filtrát o koncentraci 2,11 mol MgCl₂/litr a 0,053 mol CaCl₂/litr. Po 18 hodinovém stání se koncentrace CaCl₂ snížila na 0,038 mol/litr.

Suspenze s vázaným CO₂ se připravila jednoduhodinou karbonatací směsí 0,40 m³ roztoku o koncentraci 2,01 mol MgCl₂/litr a 0,23 mol CaCl₂/litr se 45 kg páleného magnezitu při 30 °C.

Příklad 2

K 2 m³ roztoku o koncentraci 0,153 mol/litr Mg(NO₃)₂, 0,176 mol/litr Ca(NO₃)₂ a 3,417 mol/litr NH₄NO₃ se přidalo 50 kg MgCO₃ · 3H₂O. Směs se míchala při 30 °C 35 minut. Vzniklá pevná fáze představující podvojný uhličitan vápenato-hořečnatý, popisovaný jako Ca_{0,74}Mg_{0,26}CO₃, byla odfiltrována. Výsledný roztok měl koncentraci 0,293 mol/litr Mg(NO₃)₂ a 0,036 mol/litr Ca(NO₃)₂.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob snížení obsahu vápníku v roztoku chloridu nebo dusičnanu hořečnatého obsahujícím případně pevné příměsi, vyznačený tím, že se k tomuto roztoku přidá uhličitan hořečnatý MgCO₃ · 3H₂O a/nebo MgCO₃ · 5H₂O v pevném stavu nebo suspenzi v množství

odpovídajícím stechiometrickému poměru MgCO₃ · xH₂O : Ca²⁺ v roztoku = 1 až 2, nejlépe 1,1 až 1,5 při teplotě 0 až 100 °C, nejlépe 10 až 50 °C a po nejméně 5 minutovém míchání se pevné fáze obsahující vápník oddělí.