

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

240523
(11) (B1)

(22) Prihlášené 15 12 83
(21) [PV 9452-83]

(40) Zverejnené 16 07 85

(45) Vydané 15 08 87

(51) Int. Cl.⁴
C 01 F 11/18

(75)

Autor vynálezu

ZIKMUND MIROSLAV člen korešpondent SAV, BRATISLAVA;
MACHO VENDELÍN člen korešpondent SAV, NOVÁKY;
HÝBL ČESTMÍR ing., BRATISLAVA

[54] Spôsob výroby lúžiaceho roztoku

1

2

Z roztoku vápenatej soli anorganickej a/alebo organickej kyseliny (chlorid vápenatý, dusičnan vápenatý, mravčan vápenatý, octan vápenatý a pod., ale tiež odpadné vody obsahujúce uvedené soli) sa vyzráža uhličitan vápenatý roztokom uhličitanu organickej dusíkatej zásady a/alebo roztokom organickej dusíkatej zásady za súčasného privádzania oxidu uhličitého do reakčnej sústavy obsahujúcej uvedené zložky. Spôsob je vhodný na výrobu čistého uhličitanu vápenatého zo surovín, vrátane priemyselných odpadov, obsahujúcich ako hlavnú zložku oxid alebo hydroxid vápenatý.

Vynález rieši spôsob výroby lúžiaceho roztoku na výrobu uhličitanu vápenatého hlavne z oxidu vápenatého a/alebo z produktov jeho hydratácie s prípadným využitím odpadných vôd obsahujúcich vápenaté soli.

Na lúženie oxidu vápenatého a/alebo hydroxidu vápenatého výhodne z menej hodnotných vápenatých surovín, napr. z karbidového vápna alebo z prachových podielov a úletov obsahujúcich najmä oxid a/alebo hydroxid vápenatý sa používa soľ alebo soli anorganických a/alebo organických kyselín, tvoriacich rozpustné vápenaté soli, s výhodou kyseliny chlorovodíkovej (soľnej), kyseliny dusičnej, kyseliny mravčej a kyseliny octovej, s organickou dusíkatou zásadou alebo zásadami, ktoré výhodne obsahujú v molekule aspoň jednu hydroxylovú skupinu viazanú na atóm uhlíka. Tieto soli sa bežne pripravujú štandardným postupom neutralizáciou anorganickej a/alebo organickej kyseliny s organickou dusíkatou zásadou. Tento postup si však vyžaduje použitie anorganických alebo organických kyselín, v dôsledku čoho sú nevyhnutné osobitné opatrenia z hľadiska bezpečnosti práce a porúch výrobných zariadení spôsobených koróziou.

Podľa tohoto vynálezu sa spôsob výroby lúžiaceho roztoku, tvoreného zo solí anorganických a/alebo organických kyselín, tvoriacich rozpustné vápenaté soli, s organickými dusíkatými zásadami, na výrobu uhličitanu vápenatého zo surovín a/alebo z priemyslových odpadov obsahujúcich ako hlavnú zložku oxid a/alebo hydroxid vápenatý, uskutočňuje tak, že sa z roztoku vápenatej soli anorganickej a/alebo organickej kyseliny vyzráža uhličitan vápenatý roztokom uhličitanu organickej dusíkatej zásady a/alebo roztokom organickej dusíkatej zásady za súčasného privádzania oxidu uhličitého v plynnom, rozpustenom alebo tuhom stave do reakčnej sústavy obsahujúcej uvedené zložky.

Výhodou spôsobu výroby lúžiaceho roztoku podľa tohto vynálezu je možnosť použiť namiesto čistých anorganických a/alebo organických kyselín, ktoré sú korozívne, prchavé a jedovaté kvapaliny, ich vápenaté soli. Tieto sú prakticky neutrálne, málo korozívne, neprchavé a nejedovaté látky, technicky ľahko dostupné v tuhom skupenstve alebo v roztoku, nezriedka v podobe priemyselných odpadov alebo vedľajších produktov rozličných chemických výrob, ako napr. chlorid vápenatý z výroby trichlóretylénu dehydrochloráciou tetrachlóretánu, z výroby propylénoxidu chlórhydrínovým postupom, mravčan vápenatý z výroby pentaerytritolu a i.

Ďalšou výhodou je možnosť využiť širokú škálu technicky ľahko dostupných dusíkatých zásad, ako sú alkylamíny a ich deriváty, napr. etyléndiamín (1,2-diaminoetán) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, piperidín $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$, alkanol-

amíny a ich deriváty, napr. monoetanolamín (2-aminoetanol, 2-hydroxyaminoetán, 2-hydroxyetylamin) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, dietanolamín [iminobis(2-etylamin)], 1-amino-2-propanol (2-hydroxypropylamin, 2-hydroxyaminopropán) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}_2$, 1,3-diamino-2-propanol (2-hydroxytrimetyléndiamín) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}_2$ a i.

Podľa tohoto vynálezu ako východiskové vápenaté soli možno využiť nielen zámerne vyrobené zlúčeniny vzniknuté napr. pôsobením anorganickej a/alebo organickej kyseliny na zlúčeniny vápenaté, najmä na oxid, hydroxid alebo uhličitan vápenatý a pod., ale tiež vápenaté soli anorganických alebo organických kyselín, ktoré vznikajú ako vedľajší produkt alebo priemyselný odpad pri rozličných chemických výrobách, prípadne tiež za prítomnosti rozpusteného, ale hlavne dispergovaného hydroxidu vápenatého, ako aj prímiesi iných anorganických i organických zlúčenín.

Oxid uhličitý na uskutočnenie spôsobu výroby podľa tohto vynálezu možno privádzať jednak v čistom stave, jednak v zmesi s inými plynmi, ako so vzduchom, dusíkom, vodíkom, oxidom uhoľnatým, metánom a pod., avšak aj v podobe nasýteného vodného roztoku alebo v podobe tuhého oxidu uhličitého (tzv. suchého ľadu).

Spôsob výroby podľa tohto vynálezu možno uskutočniť najmä diskontinuítne, avšak aj v podobe nasýteného vodného roztoku alebo v podobe tuhého oxidu uhličitého (tzv. suchého ľadu).

Spôsob výroby podľa tohto vynálezu možno uskutočniť najmä diskontinuítne, avšak tiež polopretržite i kontinuítne. Ďalšie podrobnosti spôsobu výroby sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

100 hmotn. dielov tuhého mravčanu vápenatého sa rozpustí v 750 hmotn. dieloch vodného roztoku obsahujúceho 100 hmotn. dielov monoetanolamínu. Do roztoku sa pri teplote 40°C privádza oxid uhličitý až do úplného vyzrážania uhličitanu vápenatého, ktorý sa od roztoku mravčanu monoetanolamínu oddelí filtráciou. Uhličitan monoetanolamínu prítomný v roztoku sa stanoví analyticky a prevedie sa na monoetanolamín pridaním vypočítaného množstva oxidu vápenatého.

Príklad 2

Do 100 hmotn. dielov vodného roztoku obsahujúceho 17 hmotn. dielov dusičnanu vápenatého a 18 hmotn. dielov piperidínu sa pri teplote 30°C privádza oxid uhličitý (80 % objemu v zmesi so vzduchom) až do úplného vyzrážania uhličitanu vápenatého, ktorý sa od roztoku dusičnanu piperidínu oddelí filtráciou. Uhličitan piperidínu prí-

tomný v roztoku sa stanoví analyticky a odstráni sa pridaním vypočítaného množstva dusičnanu vápenatého.

Príklad 3

Do 100 hmotn. dielov vodného roztoku obsahujúceho 26 hmotn. dielov monoetanolamínu nasýteného oxidom uhličitým (pH roztoku 7,5) sa pridá pri teplote 20 °C za stáleho miešania 100 hmotn. dielov chloridu vápenatého (obsah CaCl_2 24 % hmotnosti). Od vzniknutého roztoku chloridu monoetanolamínu sa vyzrážaný uhličitan vápenatý oddelí filtráciou.

Príklad 4

100 hmotn. dielov tuhého octanu vápenatého sa rozpustí v 300 hmotn. dieloch vody 25 °C teplej a do tohoto roztoku sa pridáva za stáleho miešania roztok prípravený reakciou dietanolamínu (125 hmotn. dielov) rozpusteného vo vode (150 hmotn. dielov) s tuhým oxidom uhličitým (výsledné pH roztoku 8) až do úplného vyzrážania

uhličitanu vápenatého, ktorý sa od roztoku vzniknutého octanu dietanolamínu oddelí filtráciou.

Príklad 5

Do 100 hmotn. dielov vodného roztoku obsahujúceho 37,7 % hmotnosti monoetanolamínu nasýteného oxidom uhličitým (pH roztoku 7,5) sa pri teplote 25 °C pridá za stáleho miešania 652 hmotn. dielov odpadových vôd z výroby propylénoxidu chlórhydrínovým postupom obsahujúcich 3,68 % hmotnosti chloridu vápenatého, 0,80 % hmotnosti hydroxidu vápenatého a 0,145 perc. hmotnosti propylénglykolu spolu so 16 hmotnosti dielmi technickej kyseliny chlorovodíkovej o koncentrácii 31 % hmotnosti HCl.

Do vzniknutého roztoku sa privádza zmes oxidu uhličitého (70 % objemu) a oxidu uhoľnatého až do úplného vyzrážania uhličitanu vápenatého. Od vzniknutého roztoku chloridu monoetanolamínu s prímiesou propylénglykolu sa vylúčený uhličitan vápenatý oddelí filtráciou.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby lúžiaceho roztoku tvoreného zo solí anorganických a/alebo organických kyselín, tvoriacich rozpustné vápenaté soli, s organickými dusíkatými zásadami, na výrobu uhličitanu vápenatého zo surovín a/alebo priemyslových odpadov obsahujúcich ako hlavnú zložku oxid a/alebo hydroxid vápenatý, vyznačujúci sa tým, že

sa z roztoku vápenatej soli anorganickej a/alebo organickej kyseliny vyzráža uhličitan vápenatý roztokom uhličitanu organickej dusíkatej zásady, za súčasného privádzania oxidu uhličitého v plynnom, rozpustenom alebo tuhom stave do reakčnej sústavy obsahujúcej uvedené zložky.