



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

200523  
(11) (B2)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 F 5/30

(22) Přihlášeno 02 08 77  
(21) {PV 5120-77}

(32) (31) (33) Právo přednosti od 25 08 76  
(P 26 38 123.7)  
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 31 12 79

(45) Vydáno 15 08 83

(72)  
Autor vynálezu JENEY JOSEF dipl.-ing. dr. techn., VÍDEŇ (Rakousko)

(73)  
Majitel patentu RUTHNER ENGINEERING GmbH, DÜSSELDORF (NSR)

## (54) Způsob odstraňování iontů vápníku z chloridových roztoků

### 1

Vynález se týká způsobu odstraňování iontů vápníku z chloridových roztoků, zejména z roztoků chloridu hořečnatého, jež se pak převádějí pyrolýzou na kysličník hořečnatý (periklas) pro výrobu žáruvzdorných cihel, jakož i plynný chlorovodík, který se po absorpci do vody nebo vodných roztoků vrací jako kyselina chlorovodíková do procesu (recyklování HCl) k rozpouštění čerstvé suroviny, například magnezitu  $MgCO_3$ .

Uvedený postup se volí jak známo pro odstranění rušivých nečistot z chloridového roztoku, jako sloučenin železa, hliníku a podobně, chemickou cestou, například zvýšením hodnoty pH.

Odstraňování vápníkových nečistot přitom představuje zvláštní problém. Ke stavu techniky patří pokusy vypírání chloridu vápenatého z periklasu vodou, neboť chlorid vápenatý se jak známo z termodynamických důvodů při tepelné úpravě nerozkládá. Vypírání je sice možné, avšak způsob je spojen s vysokými náklady na vysoušení materiálu po vypírání a štěpení vzniklého hydrátu  $Mg(OH)_2$ . Hledělo se proto odstranit vápník již před pyrolýzou roztoku chloridu hořečnatého chemickým srážením. Srážení kyselinou šťavelovou ztroskotalo především na příliš vysoké ceně kyseliny šťave-

### 2

lové. Z chemického a ekonomického hlediska bylo nasnadě uhličitánové srážení, avšak překvapivě není uhličitán vápenatý s rozpustností cca 5 g  $Ca^{++}/l$  dostatečně nerozpustný v koncentrovaném roztoku chloridu hořečnatého. Zvýšením hodnoty pH do alkalické oblasti lze sice rozpustnost snížit, avšak přitom již vypadává  $Mg(OH)_2$ . Při zvážení všech okolností se praxe proto vrací vždy ke srážení vápníku ve formě síranu vápenatého. Speciální varianta tohoto postupu je též předmětem dále uvedeného způsobu.

Při srážení a filtraci síranu vápenatého se dosud využívalo okolnosti, že rozpustnost ve vodě při vyšších teplotách silně klesá, a sráželo se proto za horka. Obr. 1 znázorňuje (podle tabulky v D'ANS-LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2. vyd. 1949 Berlin, str. 927) poměry ve vodných roztocích bez cizích solí. Pod 40 °C existuje jako tuhá fáze sádra  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  s mírně pozitivním sklonem k rozpouštění; nad 40 °C anhydrit II  $CaSO_4$  (bez krystalové vody) se silně klesající rozpouštěcí tendencí. Cizí soli, zejména chloridy, zvyšují rozpustnost obou solí, sádry i anhydritu, takže nelze předpovědět, zda se přitom rozšiřuje oblast sádry s její pozitivní nebo anhydritu s jeho negativní rozpouštěcí tendencí.

V literatuře se však nacházejí odkazy z oboru geologického průzkumu o vykrystallovaných mořských solích, to je o chování solí ve vysoce koncentrovaných a nasycených roztocích chloridu sodného. Obr. 2 (podle ULLMANN'S Enzyklopädie der chemischen Chemie, 3. vyd. 1957, München, sv. 8, s. 107, obr. 8) ukazuje, že se v koncentrovaných roztocích chloridu sodného existenční oblast anhydritu II silně rozšiřuje — z 40 °C na 15 °C a níže, což znamená, že rozpustnost sádky v přítomnosti NaCl zvyšuje podstatněji než anhydritu II. To odpovídá ostatně též obecným pravidlům v takových systémech, protože se s klesající koncentrací vody též zpravidla potlačuje existence solí s vysokým obsahem krystalové vody ve prospěch solí s nízkým obsahem krystalové vody nebo bez krystalové vody.

Podle toho se obvykle sráží síran vápenatý nejen z roztoků sádky, nýbrž i z jiných roztoků jiných solí za horka, protože teplotní interval anhydritu II se svou negativní závislostí rozpustnosti na teplotě se v takových roztocích obecně zdánlivě zvětšuje.

To však nemění nic na technologických obtížích při filtraci vysráženého síranu vápenatého, protože filtrační plochy mají sklon k zarůstání. Spatřuje se v tom kinetický efekt podle představy, že srážení posledních podílů vyžaduje dlouhý čas.

Podstata předmětného vynálezu spočívá tedy v tom, že se pro odstraňování iontů vápníku z chloridových roztoků, zejména roztoků chloridu hořečnatého s obsahem nad 10 %  $MgCl_2$ , přísadou síranových iontů a oddělením vysráženého síranu vápenatého provádí tím způsobem, že se přidávání síranových iontů a vlastní srážení provádí za míchání při hodnotě pH 2 až 7 a při konstantní teplotě pod 40 °C, zejména při 15 až 25 °C.

Překvapivá výhoda uvedeného způsobu, překonávajícího vžitý předpoklad o nutnosti srážení za horka, spočívá v tom, že při dodržení význačků — hodnoty pH mezi 2 a 7, dodržení konstantní teploty a též míchání — přinejmenším u roztoků chloridu hořečnatého se nevyskytuje zdánlivě kineticky podmíněné dodatečné vysrážení síranu vápenatého a z obávané filtrace se stává snadno zvládnutelná operace bez znatelného sklonu k zanášení filtračních ploch.

Metodické laboratorní zkoušky rovněž ukázaly, v čem pravděpodobně spočívá celý jev. Obr. 3 znázorňuje zjištěnou, překvapivě pozitivní závislost síranu vápenatého na teplotě v roztoku 70 g  $Mg^{++}/l$  při hodnotě pH cca 6,5. Funkci lze vyjádřit následujícím vztahem:

$$[g\ Ca^{++}/l] = 0,907 + [^{\circ}C] :$$

$$: 400 + [^{\circ}C]^{-2} : 9333$$

Jinými slovy: přinejmenším v roztocích chloridu hořečnatého, pravděpodobně však i v četných jiných solných roztocích o vyšší koncentraci jsou poměry rozpustnosti opět opačné; je příznivé srážet síran vápenatý při nižší teplotě a „kineticky“ vykládaný efekt zarůstání filtrů jistě často vzniká následkem ochlazení, to jest snížením rozpustnosti na filtrační ploše.

U způsobu podle vynálezu se osvědčily jako srážedlo koncentrovaná kyselina sírová nebo zředěná kyselina sírová, avšak též sírany kovů, například síran hořečnatý v tuhé nebo rozpuštěné formě. Během přidávání se doporučuje míchat. Po několika minutách lze již filtrovat.

Je rovněž možné odstranit seskvioxyd a s nimi kyselinu křemičitou zvýšením hodnoty pH chloridového roztoku, například přidávkou kyslíčnicku hořečnatého před nebo též během srážení síranu vápenatého. Většinou se však dává přednost srážení seskvioxydů za horka, například při 90 °C, k vůli lepší filtrovatelnosti, a pak vápníku za studena. Obě sraženiny však lze bezevšeho odstraňovat společně a nikoliv každou samostatně.

#### Příklad

Ze znečištěného roztoku chloridu hořečnatého, obsahujícího ještě volnou kyselinu chlorovodíkovou, se sráží seskvioxyd a popřípadě přítomná kyselina křemičitá při 90 °Celsia za míchání pálenou magnezí a zfiltruje se. Roztok obsahuje nyní 274,1 g/l  $MgCl_2$ , 16,6 g/l  $CaCl_2$  a má hodnotu pH přibližně 6,5. Jako tuhého srážedla se použije tuhého  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  v ekvivalentním množství na  $Ca^{++}$ . Sůl se přidává za silného míchání po ochlazení na cca 20 °C. Po 5 minutách se míchání zastaví a po dalších 5 minutách se filtruje.

Čirý zfiltrovaný roztok se již nezakalí ani po hodinách a dnech a obsahuje 274 g/l  $MgCl_2$ , 2,8 g/l  $CaCl_2$  a 2,4 g/l  $SO_4^{--}$ . To odpovídá pyrolýznímu produktu vyrobenému rozprašováním s obsahem 96 %  $MgO$ , 2,3 %  $CaCl_2$  a 1,7 %  $SO_4^{--}$ .

V rámci vynálezu lze předmětný způsob použít též pro jiné chloridové roztoky než roztoky chloridu hořečnatého, například pro roztoky chloridu hlinitého.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob odstraňování iontů vápníku z chloridových roztoků, zejména roztoků chloridu hořečnatého s obsahem nad 10 % hmot.  $MgCl_2$ , přísadou síranových iontů a oddělením vysráženého síranu vápenatého,

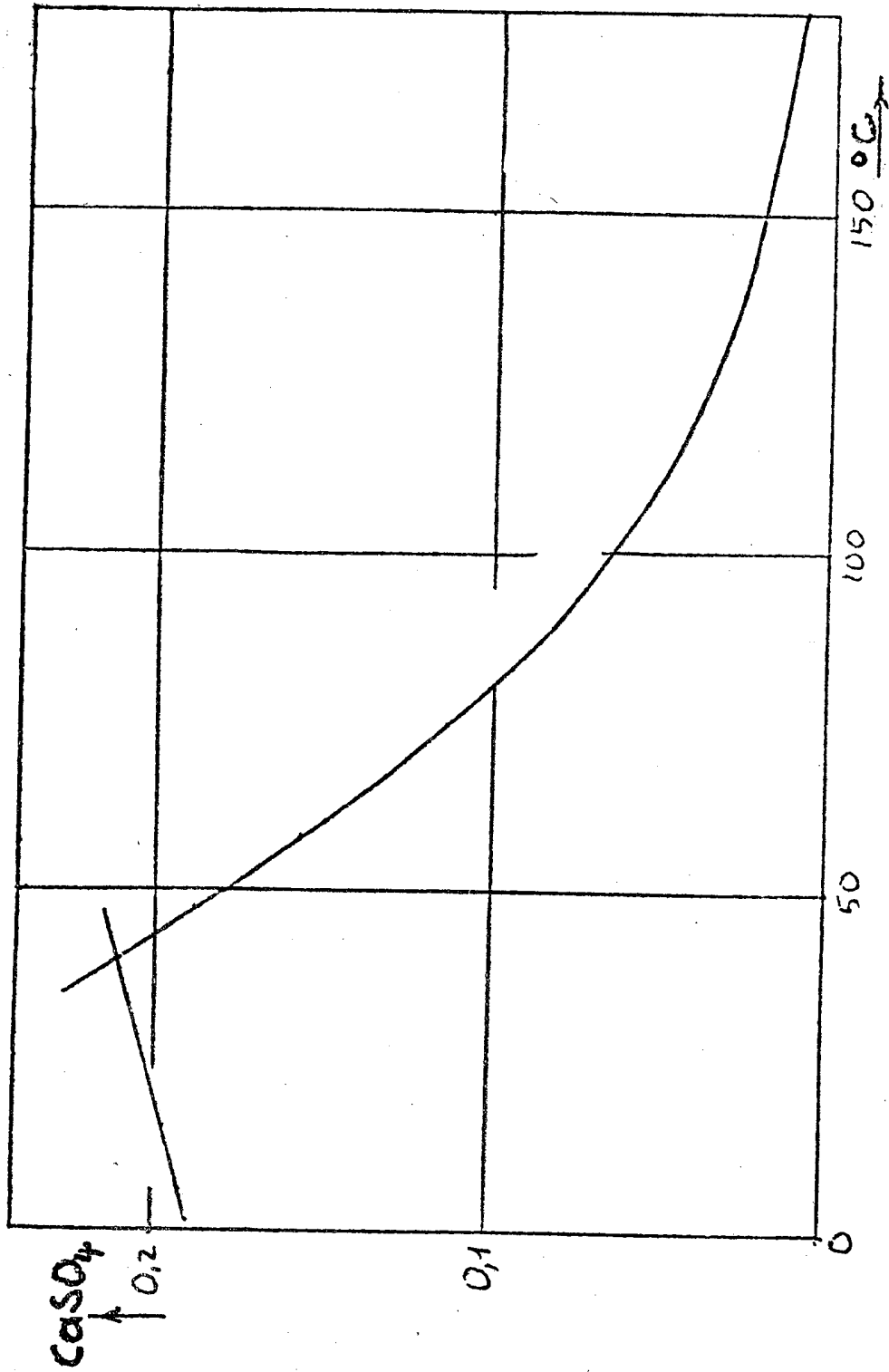
vyznačený tím, že se přidavek síranových iontů a vlastní srážení provádí za míchání při hodnotě pH 2 až 7 a při konstantní teplotě pod 40 °C, zejména při 15 až 25 °C.

---

3 listy výkresů

---

Obr. 1



Obr. 2

