

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko–technologická

Příprava vysoce čistého CaCO_3 a Ca(OH)_2 srážecí reakcí z roztoku Ca^{2+}

Filip Šmatelka

**Bakalářská práce
2019**

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Filip Šmatelka**
Osobní číslo: **C15069**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Příprava vysoce čistého CaCO_3 a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ srážecí reakcí z roztoku Ca soli**
Zadávající katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte literární rešerši (od roku 2014 včetně) na téma přípravy farmaceuticky čistého produktu uhličitanu vápenatého a hydroxidu vápenatého $\text{Ca}(\text{OH})_2$, s důrazem na odstranění železa, manganu, hliníku a těžkých kovů.
2. Získané poznatky vyhodnoťte a vytvořte základní návrh průmyslové metody přípravy těchto produktů doplněný o teoretickou bilanci procesu.
3. Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 "Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu" v platném znění.

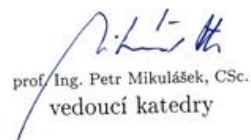
Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Petr Doleček, CSc.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství
Konzultant bakalářské práce: **Ing. Jaroslav Haluza**
Marco Organiques, s. r. o.
Datum zadání bakalářské práce: **8. února 2019**
Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 8. února 2019

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 2. 7. 2019

Filip Šmatelka

Poděkování

Na prvním místě bych chtěl poděkovat panu doc. ing. Petru Dolečkovi, CSc. za projevenou trpělivost, vedení a opravu bakalářské práce. Dále pak mojí přítelkyni K. I. Flores Lopez za nekončící míru porozumění, láskyplnost a taky za poskytnutý software včetně „know how“ jeho užívání ke zpracování patentů. V neposlední řadě ing. Haluzovi za poskytnuté materiály k zadané problematice.

Anotace

Bakalářská práce seznamuje čtenáře s uhličitanem vápenatým jako takovým, jeho původem, využitím a výrobou. Hlavním cílem práce bylo obsáhnout současnou výrobu vysoce čistého uhličitanu vápenatého. Závěr práce je věnován návrhu průmyslové aparatury na základě získaných znalostí.

Klíčová slova

Pálené vápno, hašené vápno, výroba uhličitanu vápenatého, vápenec, kalcit

Title

Preparation of CaCO_3 and Ca(OH)_2 of high purity by precipitation from solution Ca^{2+} salt.

Annotation

This bachelor thesis has the purpose of teaching the reader about the origin, uses and manufacture of the carbonate calcite. As its main goal, the present document strives to explain and tackle nowadays methods of manufacturing high purity calcium carbonate. The last part of this research contains a suggested draft on an industry structure that has been based on acquired knowledge and experience of the topic.

Keywords

Quicklime, slaked lime, preparation of calcium carbonate, limestone, calcite

Obsah

0	Úvod	10
1	Uhličitan vápenatý	11
1.1	Vlastnosti.....	11
1.2	Krystalické vlastnosti	11
1.2.1	Kalcit.....	11
1.2.2	Aragonit	12
1.2.3	Vaterit.....	12
1.3	Klasifikace vápence	13
1.3.1	Folkova klasifikace vápenců.....	13
1.3.2	Dunhamova klasifikace.....	14
2	Průmyslové použití vápence a vápna	15
2.1	Vápenec jako stavební materiál	15
2.1.1	Vápenec s vysokým obsahem vápníku	15
2.1.2	Vápenec se zvýšeným obsahem příměsí	15
2.1.3	Hydraulické vápenec	15
2.1.4	Hořčnaté vápenec	16
2.2	Vápenec v metalurgii	16
2.3	Vápenec v ostatních chemických procesech	17
3	Výroba	18
3.1.	Klasické srážení srážení uhličitanem sodným.....	20
3.2.	Přímé srážení oxidem uhličitým.....	20
3.3.	Přímé srážení oxidem uhličitým s přidavkem pomocného činidla	20
3.4.	Postupy využívající amonné kationty a chloridové/dusičnanové/octanové anionty.....	21
3.4.1	CA2213750A1 – Výroba sráženého uhličitanu vápenatého.....	22
3.4.2	US5376343 – Výroba čištěného uhličitanu vápenatého	22
3.4.3	GB1049815A – Proces pro výrobu uhličitanu vápenatého ve formě vateritu	23
3.4.4	US6036933A	23
3.5.	Postupy využívající aminy a dusičnanové/chloridové anionty	24
3.5.1	EP0197327A2	24
3.5.2	JP2010222220A.....	25

3.5.3	FR2298511A1	26
3.5.4	US6132696A	26
3.5.5	FR2405903A1	27
3.6.	Postupy využívající jiné organické látky.....	27
3.6.1	US5939036A	27
3.6.2	CA2208150C	28
3.6.3	US20120189515A1	29
3.6.4	US3669620, US3340003A – roztoky cukrů	29
3.7.	Ostatní postupy – hydrometalurgické postupy	29
3.7.1	JPH10130020A	29
3.7.2	US2962350A	29
3.7.3	US5993772	30
3.7.4	US4961823A	30
3.7.5	US3669620	30
4	Návrh zařízení a teoretická bilance procesu	32
4.1	Teoretická bilance procesu	33
5	Závěr	35
6	Použitá literatura	36

Seznam ilustrací a tabulek

Obrázek 1 - Krystalické struktury kalcitu: a) romboedr, b) skalenoedr, c) prizma [1].....	11
Obrázek 2 - Krystalické struktury aragonitu: a) ortorombická dipyramida, b) krystalické dvojče, c) pseudohexagonální prizma [1].....	12
Obrázek 3 - Vysoká pec	16
Obrázek 4 - Mlýn na surový vápenec [6]	18
Obrázek 5 - Sušící rotační pec [6]	19
Obrázek 6 - Schéma rotační pece k výrobě páleného vápna [8].....	19
Obrázek 7 - Návrh aparatury	32
Obrázek 8 - Bilanční schéma procesu.....	33
Tabulka 1 - Folkova klasifikace vápenců [6].....	14
Tabulka 2 - Dunhamova klasifikace vápenců [6]	14
Tabulka 3 - Typický obsah nečistot v produktu v produktu vyráběném podle patentu EP0197327A2	25
Tabulka 4 - Molární hmotnosti a rozpustnosti bilančních sloučenin [9;10]	34
Tabulka 5 - Výpočty objemů roztoků chloridů/dusičnanů amonných k výrobě 1 kg uhličitanu vápenatého při různých teplotách [9;10]	34

0 Úvod

Oxid vápenatý je látka se širokým spektrem využití. Lidstvu je znám už po tisíce let a přesto stále jeho spotřeba rok od roku roste. I když je vápník jedním z nejrozšířenějších prvků na zemi a stejně tak i jeho nejběžnější forma - vápenec se celosvětově těží v ohromných množstvích, začínají nám docházet zdroje přírodně čistého vápence. Pro mnohé, stále rostoucí aplikace je zapotřebí oxid vápenatý v co nejčistší podobě. Odvětvími využívajícími čistý vápenec je potravinářský průmysl, kde se používá k úpravě mléka a k rafinaci cukru. Ve farmacii je nepostradatelný jako doplněk stravy nebo lék proti pálení žáhy a v neposlední řadě můžeme čistý vápenec najít v zubních pastách, kosmetice a papíru. Proces přečistění vytěženého vápence je založen na hlavní otázce, a sice jak převést nerozpustný oxid, hydroxid a uhličitan do roztoku, tento roztok zfiltrovat a znovu vykrystalizovat, pokud možno, s co nejmenšími náklady.

1 Uhličitan vápenatý

1.1 Vlastnosti

Uhličitan vápenatý je bílá krystalická látka špatně rozpustná ve vodě. V čisté formě se CaCO_3 vyskytuje jako vápenec, který můžeme podle druhu horniny dělit dále na křídou, mramor, korál, kalcit, aragonit a s příměsí hořčíku dolomit.

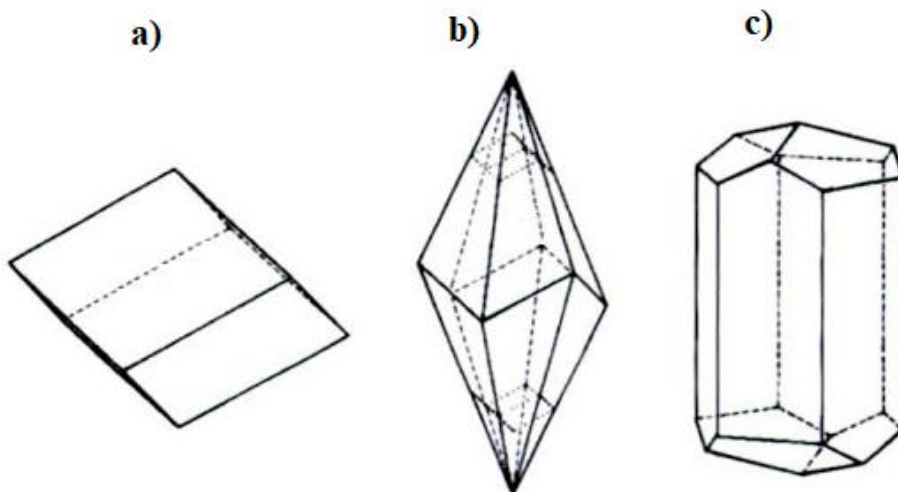
1.2 Krystalické vlastnosti

Uhličitan vápenatý je polymorfní, mnohotvárná sloučenina, která se vyskytuje ve třech krystalických formách, a to jako kalcit, aragonit a vaterit. I když se přírodě vyskytují všechny tři formy krystalů (například v ulitách živočichů), zůstává kalcit zcela dominantní krystalickou strukturou. Kalcit není dominantní pouze v masivních kusech vápence, ale společně s křemenem, síranem barnatým a fluoridem vápenatým také tvoří mateřský substrát v mnoha minerálních žilách.

1.2.1 Kalcit

Jedná se o jeden z nejrozšířenějších minerálů v zemské kůře, krystalující v klencové krystalické mřížce do tvaru romboedru, skalenoedru nebo prizmy. Najít jej lze ve mnoha různých tvarech, a i když se podoby minerálů tvarem liší, hrany krystalů spolu vždy svírají úhel 105° a 75° [1].

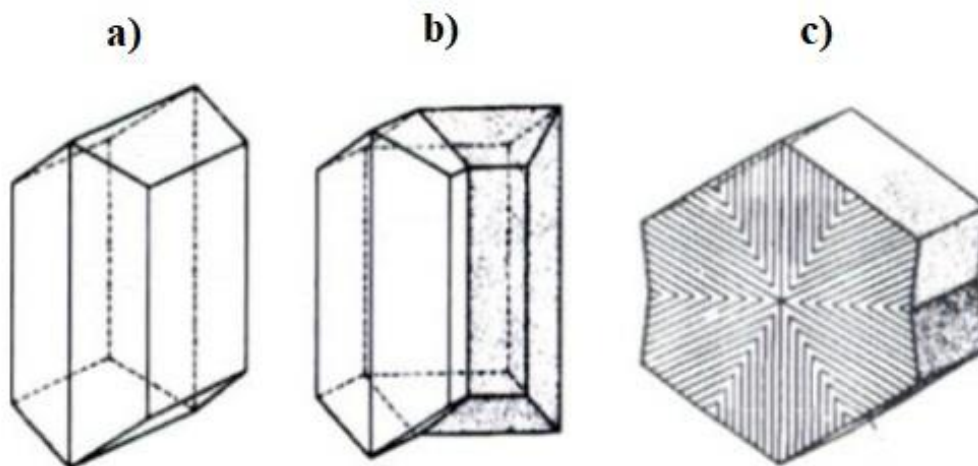
Obrázek 1- Krystalické struktury kalcitu: a) romboedr, b) skalenoedr, c) prizma [1]



1.2.2 Aragonit

Aragonit je daleko vzácnější formou uhličitanu vápenatého, který krystalizuje v ortorombické (kosočtverečné) krystalické mřížce. Jméno pochází od španělské Aragonie, kde se spolu se sádrovcem těží. Významnou krystalickou formou je tzv. „krystalické dvojče“, tj. srostlé monokrystaly oddělené dvojčatnou rovinou. Aragonit však nejčastěji tvoří pseudohehexagonální prizmu, což jsou tři prizmy srostlé dohromady. Po stěnách jednotlivých prizem se krystal snadno štěpí. Aragonit je z geologického hlediska méně stálý, než kalcit, a proto vzácnější i přes to, že je z větší míry zastoupen v ulitách živočichů [1].

Obrázek 2 - Krystalické struktury aragonitu: a) ortorombická dipyrámidá, b) krystalické dvojče, c) pseudohehexagonální prizma [1]



1.2.3 Vaterit

Vaterit je pojmenován po německém chemikovi Heinrichovi Vaterovi. Jedná se o hexagonální krystalickou formu uhličitanu vápenatého. Je velice nestabilní a přírodě se objevuje jen zřídka. Nalézá se v ulitách živočichů v prenatalním stádiu vývoje jejich života a s věkem přechází na stabilnější kalcit. Fyzikální a chemické vlastnosti jsou obdobné, jako u kalcitu. Krystaly jsou vždy malé a mají tendenci vytvářet vláknité struktury. Výjimečně může vznikat ve formě mikroskopických destiček [1].

1.3 Klasifikace vápence

Uhličitan vápenatý je jedním z nejvíce zastoupených sloučenin v zemské kůře a nejvíce zastoupenou sedimentační vrstvou v mořích a oceánech, tvořící přibližně 10 % sedimentu. Nalézt zdroj uhličitanu vápenatého lze téměř v jakémkoliv oceánu a hloubce vody, avšak největší ložiska se nachází zpravidla v teplých tropických a subtropických oblastech, které jsou vhodné pro život organismů zpracovávajících rozpuštěný vápník na uhličitan vápenatý. Prakticky všude uhličitan vápenatý, který tvoří ložiska pochází od mořských organismů, kde je zastoupen jako složka ulit, perel a skořápek. Průmyslově nevýznamným zdrojem může také být kapusta a špenát. Uhličitan jsou z velké části tvořeny kosterními pozůstatky a jinými živočišnými produkty, jako např. vápenné bláto. Vápence můžeme členit podle způsobu jejich vzniku na detritické, organogenní a chemogenní. Vápence chemogenního původu vznikají přírodním srážením. Organogenní vápence vznikají usazováním kosterních a tělesných pozůstatků živočichů a detritická vrstva je tvořena fragmenty starších vrstev. Pokud jsou v detritické vrstvě patrné kosterní pozůstatky, hoříme o organodetritickém vápenci [6].

1.3.1 Folkova klasifikace vápenců

Folkova klasifikace se zaměřuje na rozlišení vápenců podle jejich struktury. Struktura vápence obsahuje alochemy - tj. vápenaté částice různého původu. Jedná se o bioklasty - kosterní pozůstatky organismů (převážně drobné úlomky), ooidy - kulovitá až oválná zrna různého původu obalená vápenatými slupkami, peloidy - zrna bez vnitřní struktury a interklasty - fragmenty vápencové vrstvy. Prostor mezi alochemy je vyplněn mikritem - vápencové pojivo skládající se z krystalů do velikosti $4\mu\text{m}$ a sparitem - vápencovým tmelem obsahující zrna větší než $0,01\text{ mm}$. Na základě poměrného zastoupení jednoslivých struktur Folk rozlišuje tři druhy vápenců:

- alochemické (tvořeny alochemy s pojivem ve formě sparitu nebo mikritu)
- ortochemické (mikrit s centry krystalického kalcitu)
- autochtonní (produkované na místě žijícími organismy - korálové/řasové vápence)

Další dělení podle poměrného zastoupení typů alochemů je znázorněno v tabulce:

Tabulka 1 - Folkova klasifikace vápenců [6]

		ALOCHEMICKÉ VÁPENCE		ORTOCHEMICKÉ VÁPENCE		AUTOCHTONNÍ (BIOLITOVÉ) VÁPENCE			
		> 10% alochemů		< 10% alochemů					
		sparit > mikrit	mikrit > sparit	1 - 10% alochemů	< 1% alochemů				
< 25% intraklastů	> 25% intraklastů		INTRASPARIT INTRASPARRUDIT	INTRAMIKRIT INTRAMIKRUDIT	mezi alochemy převládají	intraklasty	MIKRIT OBSAHUJÍCÍ INTRAKLASTY	MIKRIT DISMIKRIT	
	> 25% ooidů		OOSPARIT OOSPARRUDIT	OOMIKRIT OOMIKRUDIT			ooidy		MIKRIT OBSAHUJÍCÍ OOIDY
	bioklasty : peloidy	< 25% ooidů	> 3 : 1	BIOSPARIT BIOSPARRUDIT	BIOMIKRIT BIOMIKRUDIT	bioklasty	FOSILIFERNÍ MIKRIT		
			3 : 1 - 1 : 3	BIPELSPARIT	BIPELMIKRIT		peloidy		MIKRIT OBSAHUJÍCÍ PELOIDY
			< 1 : 3	PELSPARIT	PELMIKRIT				

1.3.2 Dunhamova klasifikace

Pro klasifikaci detrického vápence se používá Dunhamův diagram, podle něhož, se dají učit podmínky, ve kterých vápenec vznikl. Na rozdíl od Folka se zabývá i celkovou propojeností.

Tabulka 2 - Dunhamova klasifikace vápenců [6]

komponenty horniny primárně nespojeny				původní komponenty horniny pevně spojeny již během sedimentace
s mikritem		s podpůrnou strukturou zrn	bez mikritu, s podpůrnou strukturou zrn	
s podpůrnou strukturou matrix	s podpůrnou strukturou zrn			
< 10% zrn	> 10% zrn			
MUDSTONE	WACKESTONE	PACKSTONE	GRAINSTONE	BOUNDSTONE

2 Průmyslové použití vápence a vápna

Hlavní využití uhličitanu vápenatého je ve stavebním průmyslu, ať už jako stavební materiál (např. mramor) nebo surovina na výrobu cementu, či výchozí surovina pro přípravu páleného vápna a hašeného. Hojné uplatnění nalézá také při výrobě barev. Některé druhy matných barev obsahují až 30 %. Značné množství vápna je spotřebovááno každoročně při výrobě železa, kde slouží jako struska k odstranění sloučenin fosforu, síry, křemíku a částečně i manganu [3].

2.1 Vápenec jako stavební materiál

Vápenec je používán ve stavebnictví více, než jakýkoliv jiný kámen a velké využití také nachází při stavbě cest. Pokud je použit vápenec jako stavební kámen, jsou preferovány jeho měkčí formy, aby se ušetřily náklady za řezání, zatímco k budování cest je zapotřebí tvrdého a odolného vápence. Vápence vyžiháním převedeme na pálená vápna, která se podle využití ve stavebnictví dále dělí na:

2.1.1 Vápno s vysokým obsahem vápníku

Do této kategorie páleného vápna se řadí vápna obsahující více než 90 % oxidu vápenatého a méně než 10 % oxidu hořečnatého. Mezi jejich typické vlastnosti patří exotermní reakce při jejich hašení doprovázená zvýšením objemu. S vodou reagují velice ochotně. Vyrábí se z čistého vápence nebo křídly.

2.1.2 Vápno se zvýšeným obsahem příměsí

Do druhé kategorie řadíme vápno, obsahující větší podíl nečistot, které způsobují sníženou reaktivitu oxidu vápenatého při hašení. To se projeví slabší exotermní reakcí a nárůstem objemu vsádky. Výsledné hašené vápno není tak jemné jako u vápna s vysokým obsahem CaO. Zvýšený obsah příměsí způsobuje po vytvrzení zvýšenou odolnost proti vodě.

2.1.3 Hydraulické vápno

Pro třetí kategorii je význačná schopnost vápna tuhnout pod vodou. Hydraulické vlastnosti jsou zapříčiněny zvýšeným obsahem sloučenin hliníku a křemíku. Vápno pod vodní hladinou přirozeně přechází v cement, který dále již nereaguje s vodou.

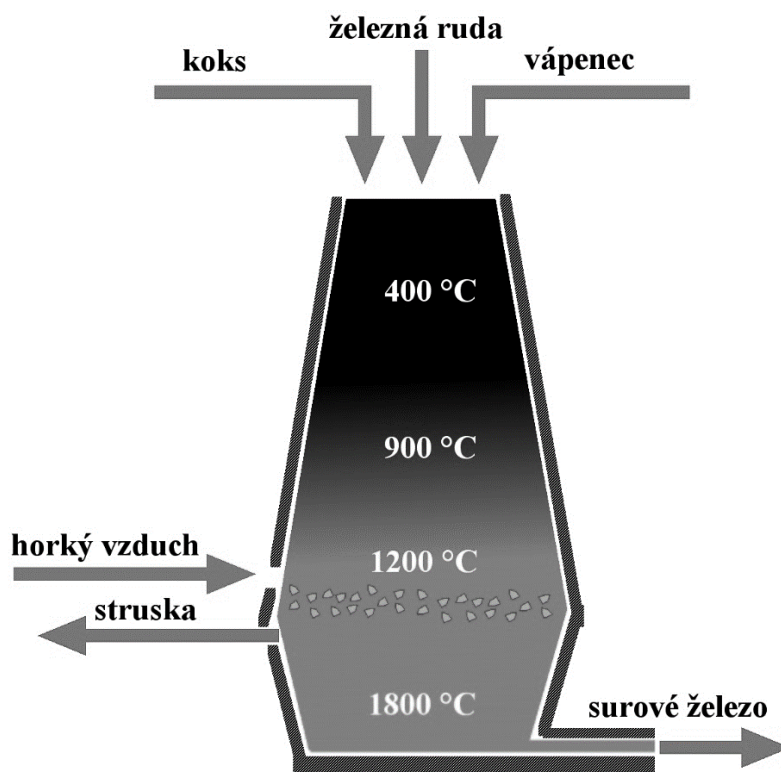
2.1.4 Hořčnaté vápno

Hořčnaté vápno obsahuje přes 10 % MgO. Hašení probíhá pomalu a nedochází při něm k expanzi vsádky.

2.2 Vápenec v metalurgii

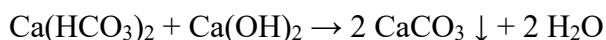
Spotřeba vápence k metalurgickým procesům je enormní. Používá se při výrobě železa, mědi, olova, zinku, niklu a jiných kovů. Při výrobě železa je železná ruda redukována koksem ve vysoké peci za přítomnosti vápence. Nečistoty reagují s páleným vápnem, vznikajícím z vápence ve vysoké peci a odpichují se v podobě strusky a zároveň vápenec usnadňuje průchod vsádky pecí. Množství potřebného vápna se může lišit. Obecně se ale však dá říct, že je zapotřebí přibližně jedna čtvrtina váhy vsazené rudy. Pro výrobu mědi a olova se také používá pro usnadnění průchodku vsádky pecí. V neposlední řadě se vápno používá jako mazivo při tažení drátů. Na obrázku je znázorněno schéma vysoké pece.

Obrázek 3 - Vysoká pec



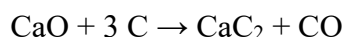
2.3 Vápenec v ostatních chemických procesech

Významné využití vápence souvisí s úpravou vody, kde se pomocí páleného vápna odstraňují rozptýlené látky a zákal. Používá také se k neutralizaci splaškových vod nebo se jím zvyšuje pH vody, kde podle rovnice sráží sloučeniny způsobující přechodnou tvrdost vody [3].



Vápenec je taktéž nepostradatelným materiálem při výrobě okenních a jiných skel, která jsou téměř výhradně tvořena oxidem křemičitým a směsí bází, mimo jiné právě oxidu vápenatého, který ve finálním produktu bývá zastoupen přibližně 12 % [3]. Výroba skla probíhá homogenizací oxidu křemičitého, bází a vápence. Tato směs se potom zahřeje na skelnou teplotu, vytvaruje do potřebného tvaru a nechá zchladnout. Oxid vápenatý se běžně do produktu dodává ve formě vápence, křídý nebo již páleného vápna, aby se zabránilo tvorbě oxidu uhličitého při vysokých teplotách.

Oxid vápenatý je využíván k výrobě karbidu vápenatého a jeho hydratací k acetylenu. Výroba probíhá v elektrické tavné peci, kde je vsádka páleného vápna a koksu přivedena na teplotu přes 1800 °C, při které vzniká karbid. Výroba probíhá podle reakce:



Velice čistý vápenec je požadován při výrobě kvalitního papíru, kterému dodává lesk, neprůhlednost, hladkost a schopnost přijímat inkoust. Zvýšené množství vápence vede ke snížení lesku způsobeného kaolínem. Papír může obsahovat až 50 % hmot. CaCO_3 [3]. V mlékárenském průmyslu se používá pro zvýšení pH smetany před pasterizací, k výrobě kaseinátového klišu uplatňujícího se jako doplněk stravy v kulturistice a k produkci kyseliny mléčné.

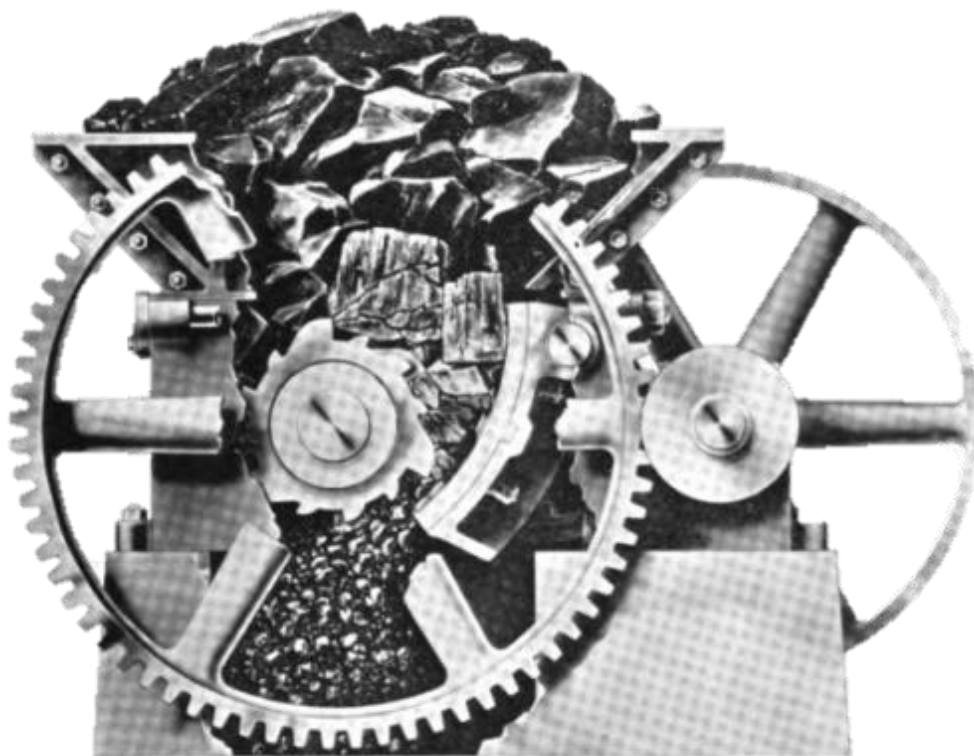
Vápeno je používáno k výrobě cukru, kde se jím získává sacharát vápenatý z vylisované řepné šťávy. Poté se přebytečný hydroxid vápenatý sráží oxidem uhličitým na uhličitan vápenatý.

Ve farmacii se vysoce čistý vápenec používá jako lék na pálení žáhy, brusivo do zubních past v kosmetice nebo ve žvýkačkách [3].

3 Výroba

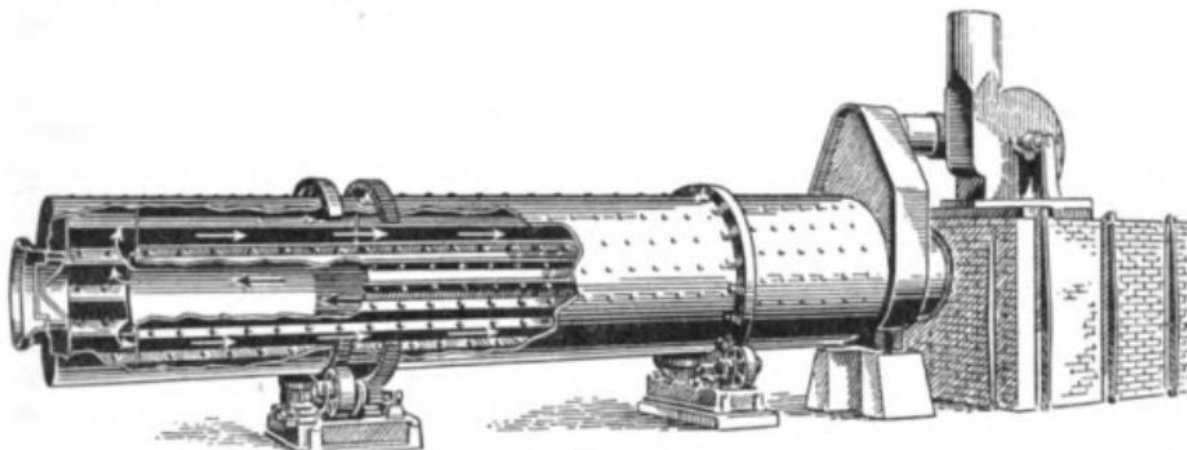
Díky obrovské všestrannosti využití vápence a vápna probíhá světová produkce v tisících tun ročně. V poslední době, kdy začínají docházet světové zásoby přírodního čistého vápence, vzrůstá potřeba chemicky přechistit méně kvalitní vápenec. To skýtá značnou perspektivu do budoucna procesům poskytující vysoce čistý vápenec jako finální produkt. Zvláště pak v potravinářském a farmaceutickém průmyslu byl zaznamenán značný nárůst ceny čistého uhličitanu jako vstupní suroviny, což ekonomizuje procesy výroby, které byly dříve nemyslitelné. Na počátku výroby uhličitanu vápenatého je získávání vstupní suroviny, téměř vždy, v podobě vápence a jeho následná desintegrace na částice vhodných rozměrů. Těžený vápenec, se až na výjimky objevuje ve formě velkých balvanů, které jsou automatickými mlýny drceny na vhodnou zrnitost a pásově přepravovány do sušárny. Vápenec může obsahovat až 10 hmot. % vody, které je zapotřebí se zbavit před žiháním. Na obrázku můžete vidět schéma jednokolového drtiče vápence. Z vrchu vstupuje vytěžený vápenec, který je otáčením centrálního ozubeného válce drcen o ocelovou desku umístěnou naproti [6]

Obrázek 4 - Mlýn na surový vápenec [6]



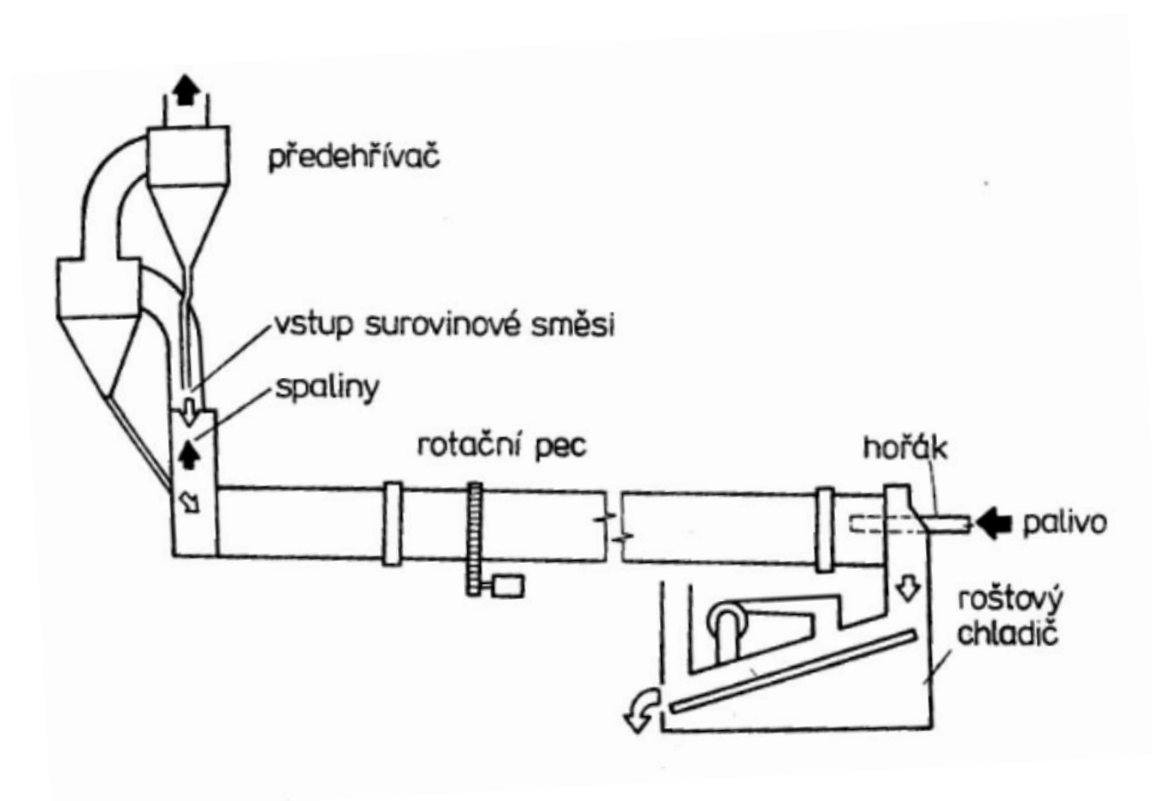
Na dalším obrázku je znázorněné schéma rotační sušárny. Vsádka vápence putuje v peci díky gravitačnímu spádu a rotací peci. Do pece se vhání přehřátý vzduch, který suší materiál.

Obrázek 5 - Sušící rotační pec [6]



Po vysušení následuje samotný proces kalcinace vápence. K té dochází při teplotách 800 °C–1200 °C. K žíhání se používá taktéž rotační pec vyhřátá na potřebnou teplotu spalováním zemního plynu. Oxid vápenatý odchází přes roštový chladič [6]. Schéma procesu kalcinace:

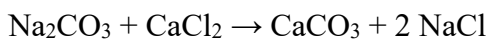
Obrázek 6 - Schéma rotační pece k výrobě páleného vápna [8]



Po získání páleného vápna následuje jeho hydratace na hašené vápno, která probíhá ve vsádkovém míchaném reaktoru a je v následující pasážích použito při výrobě vysoce čistého uhličitanu vápenatého.

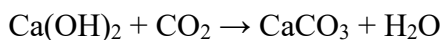
3.1. Klasické srážení uhličitanem sodným

Přestože je klasické srážení součástí základního chemického vzdělávání, z ekonomických důvodů, kdy je nutné používat čistý roztok uhličitanu a odpadá zředěný roztok soli, se téměř pro výrobu uhličitanu vápenatého přesráženého nepoužívá. Kromě jednorázově použitých vstupních surovin je nutné řešit i zpracování odpadních vod.



3.2. Přímé srážení oxidem uhličitým

Přímé srážení se používá pro výroby požadující jen o trochu lepší chemické složení než výchozí surovina. Změnou parametrů srážení – teplota, tlak CO_2 , míchání lze modifikovat velikost částic a jejich krystalovou formu např. dle patentu US3320026 – (calcite rombohedral) nebo US6749825 (mesomorphous form). Výrobou velmi čistého uhličitanu vápenatého pro specifické účely se zabývá patent JP2005206456A, kde se pracuje s velmi zředěnými roztoky (hydroxid vápenatý do 0,5 % hm.) a z tohoto důvodu se nehodí pro průmyslové využití ve větších objemech výrob.



3.3. Přímé srážení oxidem uhličitým s přidavkem pomocného činidla

Přímé srážení má dvě hlavní nevýhody:

- Koncentrace volných Ca^{2+} jontů v roztoku je nízká
- Přímé srážení neřeší odstranění nečistot

Přídavkem organické látky je možné obsah volných Ca^{2+} jontů v roztoku zvýšit a možnosti srážení oproti přímému srážení bez příměsí jsou větší. Jako pomocná činidla se používají např.:

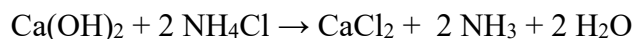
- močovina (JPH1053412A – výroba kulatých částic),
- triethanol amin, manitol, diethanol amin (US5232678)
- anionické organopolyfosfonáty, polyelektrolyty (US4367207A)
- cukry (US5332564A)
- sacharidy a polysacharidy (US5741471A, US6294143)
- kyselina citronová, kyselina maleinová (US6221146B1)

Přímé srážení je heterogenní reakce, a proto není možné převádět příměsí na nerozpustné produkty, které lze odstranit filtrací a postupuje se opačným směrem – nerozpuštěné nečistoty se převádí na rozpustnou formu redukcí hydrazinem, hydroxylaminem a rozpustnými solemi hydroxylaminu (EP1028916A1).

Přímým srážením s přídavkem pomocného činidla lze získat kvalitnější produkt než při srážení bez přídavků pomocných činidel, avšak odstranění příměsí je selektivní jen pro nečistoty, které lze převést redukcí na rozpustné formy, neřeší například sloučeniny křemíku a pro použití ve farmaceutické výrobě je nepoužitelné.

3.4. Postupy využívající amonné kationty a chloridové/dusičnanové/octanové anionty

Postup vychází z hydroxidu vápenatého. Reakcí s amonnou solí vznikne rozpustná vápenatá sůl a amoniak. Ten se v některých případech odděluje a externě reaguje s oxidem uhličitým, nebo se ponechává v roztoku. Nečistoty se odstraňují filtrací a po filtraci může následovat další rafinace nečistot, kterou je vhodnější provádět bez přítomnosti amoniaku. Z vyčištěného roztoku se sráží uhličitán vápenatý v různých krystalových formách reakcí s roztokem uhličitánu amonného nebo oxidu uhličitého. Výsledná sůl má vysokou čistotu, definovanou velikost částic a krystalovou formu. Nevýhodou je práce s těkavým amoniakem, který je v dalších postupech nahrazován jinými komplikovanějšími kationty, které mohou mít vliv na výslednou kvalitu produktu.



3.4.1 CA2213750A1 – Výroba sráženého uhličitanu vápenatého

Roztok uhličitanu amonného se připravuje v absorpční koloně reakcí amoniaku a oxidu uhličitého. K roztoku dusičnanu vápenatého se přidává roztok uhličitanu amonného při teplotě pod 58 °C, nejlépe v rozmezí 20 až 30 °C, při normálním tlaku nebo přetlaku do 5 bar za vzniku částic o střední velikosti D50 od 1 do 2 mikrometrů. Pro co nejjemnější částice je vhodné použít co nejkonzentrovanejší roztoky. Koncentrace dusičnanu vápenatého je v rozmezí od 10 do 50 % hmotnostních, roztok uhličitanu amonného má 5 až 33 % hmotnostních. Reakci je vhodné provádět v přebytku uhličitanu amonného pro získání co nejvyšší čistoty a po konci reakce upravit pH na 7 přidávkem kyseliny dusičné.

Roztok ze srážení se používá k reakci s hydroxidem vápenatým a amoniak se uvolňuje při teplotě 95–100°C. Střední velikost částí je v rozmezí od 1 do 2 mikrometrů.

3.4.2 US5376343 – Výroba čistěného uhličitanu vápenatého

Patent řeší výroby tří forem uhličitanu vápenatého:

Kalcit – roztok dusičnanu vápenatého má méně než 5 hmot. % (preferovaná koncentrace je kolem 10 %), oxid uhličitý se přivádí rychlostí 1 litr CO₂ za minutu na jeden litr roztoku (oxid uhličitý je ve směsi 20 % s 80 % dusíkem) do poklesu pH pod 8 (ideálně na 7) a teplota roztoku je udržována v rozmezí - 20 až + 20 °C (ideálně kolem 15 °C).

Vaterite – roztok dusičnanu vápenatého má méně než 5 hmot. % , oxid uhličitý se přivádí rychlostí 5 litrů CO₂ za minutu na jeden litr roztoku (oxid uhličitý je ve směsi 20 % s 80 % dusíkem) do poklesu pH od 8,1 do 8,3 (ideálně na 8,1) a teplota roztoku je udržována v rozmezí 18 až 30 °C (ideálně kolem 28 °C).

Aragonite – roztok dusičnanu vápenatého má méně než 5 % hmotnostních hydroxidu vápenatého (preferovaná koncentrace je kolem 1 %), oxid uhličitý se přivádí rychlostí 5 litrů CO₂ za minutu na jeden 1 litr roztoku (oxid uhličitý je ve směsi 20 % s 80 % dusíkem) do poklesu pH od 8 do 8,5 (ideálně na 8,4) a teplota roztoku je udržována v rozmezí 30 až 38 °C (ideálně kolem 37 °C).

Filtrát po separaci uhličitanu vápenatého se může dále zpracovávat, pokud je to ekonomicky výhodné, na uhličitan hořečnatý. pH se upraví na 10 vhodným hydroxidem, potom se přivádí oxid uhličitý do snížení pH na 7,5 až 9.

Během přívodu oxidu uhličitého je vhodné přidávat pomocné látky jako je organické mastné kyseliny (kyselina stearová rozpuštěná v ethanolu) pro zamezení shlukování částic.

3.4.3 GB1049815A – Proces pro výrobu uhličitanu vápenatého ve formě vateritu

Oxid uhličitý se přivádí do roztoku chloridu vápenatého alkalizovaného roztokem amoniaku. Během reakce s oxidem uhličitým se pH udržuje nad 8 přidávkou amoniaku vodného roztoku. Teplota reakce se udržuje pod 20 °C. Molární poměr chloridu vápenatého a amoniaku je 1:2.

3.4.4 US6036933A

Uhličitan vápenatý je připravován reakcí vodného roztoku uhličitanu amonného a dusičnanu vápenatého, kdy se při reakci vysráží produkt a v matečném louhu zůstává dusičnan amonný. Roztok dusičnanu vápenatého použitého k reakci se získává hašením oxidu vápenatého ve vodě v přítomnosti dusičnanu amonného za vzniku dusičnanu vápenatého a hydroxidu amonného. Poté je roztok filtrován s cílem odstranit pevné nečistoty. Následně je roztok zahříván, čímž dojde k rozkladu hydroxidu amonného a jeho vybublání z roztoku. Zavedením oxidu uhličitého spolu se získaným amoniakem do vody získáme uhličitan amonný. Srážecí fáze procesu probíhá přivedením obou roztoků do kontaktní zóny reaktoru. Poté probíhá samotné srážení uhličitanu vápenatého z matečného louhu. Výhodné je užití trubkového reaktoru, do kterého jsou roztoky přiváděny při tlaku 1 – 5 bar, což vede k redukci velikosti vznikajících krystalů. Pokud se teplota reakční směsi udrží v rozmezí 15 – 75 °C, lépe však 34 °C – 40 °C, vznikají krystaly vateritu. Pokud krystaly ponecháme v roztoku, přecházejí na kalcit.

Další nalezené patenty jsou pouze variace na zmíněné téma. Patentovány jsou hlavně způsoby dávkování, kdy se jednou k dusičnanu vápenatému přidá amoniak a potom dávkuje oxid uhličitý, podruhé dusičnan vápenatý reaguje s roztokem uhličitanem amonným. Zajímavá je současná výroba uhličitanu hořečnatého, kdy je surovinou dolomitický vápenec. Odpady z výroby se používají jako hnojivo.

3.5. Postupy využívající aminy a dusičnanové/chloridové anionty

3.5.1 EP0197327A2

Uhličitan vápenatý vysoké čistoty je připravován ze suspenze hydroxidu vápenatého probubláváním plynu bohatého na oxid uhličitý. Uhličitan vápenatý nalézá využití jako pojivo a pigment v barvách, jako plnivo v papírech, kartonech a jako lešticí složka v zubních pastách a kosmetice. V neposlední řadě jako léčivo při pálení žáhy. Patent se zabývá výrobou jemného uhličitanu vápenatého vysoké čistoty a bělosti reakcí suspenze hydroxidu vápenatého s oxidem uhličitým. Suspenze se nechá zareagovat s amonnou solí nebo aminem, poté následuje filtrace aktivním uhlím a produkt ve formě uhličitanu vápenatého je následně srážen oxidem uhličitým.

Použit lze všechny anionty vytvářející ve vodě rozpustné vápenaté soli. Nejúčinnějšími se ukázaly být dusičnan amonný, chlorid amonný a mravenčan amonný. Soli je možné přidat v roztoku nebo v pevné formě. Obzvláště čistý uhličitan vápenatý je získán, pokud je po filtraci ještě pročištěn aktivním uhlím. Dobrých výnosů produktu se dosahuje, pokud se směšovací fáze provozuje v míchaném náplňovém reaktoru v tlakovém rozmezí od 0,1 - 10 bar, a to zejména při atmosférickém tlaku. Následnou filtraci nerozpuštěných částic a aktivního uhlí je poté výhodné provést za zvýšeného tlaku. Po filtraci následuje srážecí fáze, kterou je vhodné provádět oxidem uhličitým, dokud se pH vsádky nebude pohybovat v rozmezí od 4,0 - 8,0; zvláště pak je výhodné rozmezí 5,0 - 7,0. Srážecí fáze je prováděna v míchaném vsádkovém reaktoru pod tlakem 0,1 - 10 bar.

Vzniklý uhličitan vápenatý je promyt množstvím vody odpovídajícím 1 - 5násobku vysráženého uhličitanu. Matečný louh zbylý po reakci se recykluje zavedením zpět na začátek procesu do hydroxidu vápenatého. Tento způsob výroby je vhodný pro zpracovávání znečištěné výchozí suroviny. Je možné takto zpracovat i odpadní suspenze hydroxidu vápenatého, např. odpad z výroby acetyleny. Tabulka 1 uvádí obsah nečistot v získaném produktu.

Tabulka 3 - Typický obsah nečistot v produktu v produktu vyráběném podle patentu EP0197327A2

Sloučenina:	MgO	< 0,0500 [hmot. %]
	Al ₂ O ₃	< 0,0100 [hmot. %]
	SiO ₂	< 0,0050 [hmot. %]
	Mn	< 0,0050 [hmot. %]
	Fe	< 0,0005 [hmot. %]
	F	< 25,0000 [ppm]
	Pb	< 1,0000 [ppm]
	As	< 0,5000 [ppm]
	Cd	< 0,2000 [ppm]
	Hg	< 0,0500 [ppm]

3.5.2 JP2010222220A

Výroba se zaměřuje při odstranění nečistot především na odstranění stroncia. Pro výrobu páleného vápna je použitý krystalický vápenec s krystaly o minimální velikosti 62,5 μm. Preferují se však velikosti 250 μm a větší. Vápno je páleno v rotační peci v teplotním rozmezí od 800 – 1200 °C, ideálně však 900 - 1100 °C. Preferovaný čas vsádky v peci je v rozmezí 10 minut až 2 hodiny. Optimálně 15 - 20 minut. Následně je vzniklý oxid vápenatý přiveden do kontaktu s vodou za vzniku suspenze. Jelikož strontnaté nečistoty jsou rozpustné při vyšší teplotě vody, je zapotřebí použít vodu teplejší 50 °C. Nejlepších výsledků je dosaženo v rozmezí teplot vody od 60 do 100 °C. Poté je suspenze filtrována, čímž se částečně odstraní nečistoty, především sloučeniny stroncia. V dalším kroku je filtrát převeden do roztoku chloridu amonného nebo dusičnanu amonného. Filtrací roztoku se zbavíme zbytků stroncia, stejně tak jako ostatních nečistot. Výsledný filtrát vysrážíme oxidem uhličitým. Produkt v podobě uhličitanu vápenatého sušíme.

3.5.3 FR2298511A1

Oxid vápenatý reaguje ve vodě s dusičnanem diethylaminu za současného oddestilování diethylaminu a vzniku dusičnanu vápenatého. Po úpravě pH se odfiltrují nečistoty a vysráží se Mg jonty. Po filtraci se do reakce vrátí destilát diethylaminu a vysráží uhličitan vápenatý pomocí oxidu uhličitého.

3.5.4 US6132696A

Metoda této výroby poskytuje stabilní vaterit, který je považován za metastabilní formu uhličitanu vápenatého. Suspenze hydroxidu vápenatého s vodným roztokem hydrochloridu alkylaminu/monohydroxyalkylu“ (lineární řetězec s délkou do 4 uhlíků) ošetřená bělicí složkou dithioničitanu sodného/siričitanu sodného, která zabrání tvorbě hnědého zbarvení výsledného produktu (je možnost bělicí složku přidat až po krystalizaci samotného uhličitanu vápenatého, což je upřednostňováno). Dithioničitan sodný se přidává v množství odpovídající 1 - 5% hmotnosti získaného uhličitanu vápenatého. Následně se roztok filtruje za účelem zbavení se nerozpustných nečistot. Poměr hydroxylaminu k vodě je alespoň 1:1 (pohybuje se v rozmezí 1:1 - 1:3). Použit se mohou i jiné poměry, nicméně poměr 1:1 se prokázal být nejvýhodnějším kvůli objemu vsádky a tím tak ekonomii procesu. Poměr menší než 1:1 může vést ve vzniku gelu, což komplikuje proces. Zahřátím suspenze uhličitanu vápenatého lze docílit změny krystalické formy. Například zahřátím na teplotu 80 °C získáme vaterit a při teplotě nad 100 °C získáme aragonitu. Samotné zvýšení teploty je výhodné pro filtraci díky poklesu viskozity. Doporučená teplota se pohybuje v rozmezí 50 - 80 °C, aby se zabránilo tvorbě gelu. Bylo zjištěno, že karbonizací při teplotě vsádky 95 – 10 °C bez přídavku dithioničnanu sodného vede ke vzniku aragonitu. Nižší teploty (rozmezí 80 – 95 °C) poskytují stabilní krystaly vateritu i bez přítomnosti dithioničnanu. Při nižších teplotách vzniká také vaterit, ale přechází svévolně na rombickou strukturu. V přítomnosti dithioničnanu sodného jsou získané krystaly vateritu stabilní. Produkt získaný touto metodou je vysoké čistoty, plně vhodný pro použití v papírenském průmyslu. Obsah nečistot na bázi manganu je nízký, díky jejich nízké rozpustnosti. Použitím čistého oxidu uhličitého ke karbonizaci tento postup produkuje hrubé krystaly přesahující délku jednoho mikrometru, při smíchání vsádky s uhličitanem hydroxylaminu však vzniká směs na bázi gelu. Z této směsi získáme krystaly menší než 1 mikrometr.

3.5.5 FR2405903A1

Oxid vápenatý reaguje s dusičnanem ethanolaminu. Uhličitan vápenatý se sráží oxidem uhličitým.

Postupy přinášejí uhličitan vápenatý podobné kvality jako v předchozí kapitole 2.4 s amonným kationtem. Výhodou těchto procesů je použití méně těkavých látek než amoniak, takže po stránce nebezpečí výbuchu jsou bezpečnější. Nevýhodou je dražší surovina, která přechází do kalů a její likvidace může být složitější než u kalu s příměsí dusičnanu amonného, které lze prodávat jako hnojivo. Další nevýhodou je její odstranění z finálního produktu, kde stopová množství mohou být detekována klienty, zatímco amonné jonty lze během sušení rozložit.

3.6. Postupy využívající jiné organické látky

3.6.1 US5939036A

Výroba probíhá ze znečištěného oxidu vápenatého získaného pálením přírodního vápence v rotační peci v teplotním rozmezí 950 °C – 1050 °C. Vápenec bývá znečištěn uhličitanem hořečnatým a jinými materiály jako oxidy železa a křemíku. Následně je oxid vápenatý hašen ve vodném roztoku kyseliny chlorovodíkové nebo dusičné obsahující organické methyl/ethyl aminy nebo methyl/ethyl amino-alkoholy (primární). Výsledný roztok je filtrován za účelem odstranění nerozpustných nečistot. Filtrát poté zreaguje s oxidem uhličitým nebo směsí alkyl-aminu a oxidu uhličitého. Použití alkyl-aminu ve směsi oxidu uhličitého je výhodné, protože po reakci nám zbyde matečný louh v podobě amino-alkoholu. Výsledný uhličitan vápenatý je čistoty přesahující 97 %.

Produkt obsahuje stopové množství uhličitanu hořečnatého a to převážně, protože se nerozpouští při hašení vápna. Pro jeho odstranění je třeba zařadit do procesu filtraci po převedení sloučeniny vápníku do roztoku. Uhličitan vápenatý získaný podle postupu může být připraven v různých krystalických formách. Srážení při teplotě 10 °C až 15 °C poskytuje klencovou strukturu krystalu, zatímco krystalizace při 35 – 40 °C vysráží krystaly ve formě vateritu. Ten může být převeden na aragonitové krystaly zahřátím na teplotu přibližně 95 °C. Výhodou použití směsi amino-alkoholu a oxidu uhličitého je, že na rozdíl od karbonizace pouze oxidem uhličitým poskytuje gel, ze kterého se sráží krystaly menší než jeden mikrometr. Zatímco karbonizace pouze oxidem uhličitým poskytuje krystaly větší než 1 mikrometr.

3.6.2 CA2208150C

Metoda přípravy uhličitanu vápenatého ze znečištěného vápence. Vápenec bývá znečištěn uhličitanem hořečnatým a jinými sloučeninami, z nichž některé jsou barevné např. oxid železitý, oxid manganičitý, uhličitan železnatý, písek a jiné. Pálení vápna probíhá v rotační peci optimálně v teplotním rozmezí 950 °C – 1050 °C. Pokud je pálení provedeno při teplotě 900 °C a vyšší, nečistoty hořčíku zůstanou nerozpustné.

Oxid vápenatý je hašený ve vodním prostředí organických aminů nebo primárních hydroxyaminů. Vhodné aminy jsou lineárního charakteru obsahujícího do 4 uhlíků, preferovanými jsou ethyl- a methyl- aminy. Aminy jsou zavedeny ve formě solí kyseliny chlorovodíkové nebo dusičné. Při hašení vápna v roztoku hydroxyaminu se může objevit zbarvení výsledné suspenze v důsledku nečistot výchozího produktu. Jedná se o nahnědlé zbarvení, které výrazně ovlivňuje bělost výsledného uhličitanu vápenatého. Tvorba zbarvení je svázaná s koncentrací roztoku hydroxyaminu. Objevuje se, pokud jeho koncentrace přesáhne 1 díl hydroxyaminu na tři díly vody. Aby se zamezilo zbarvení roztoku, je zapotřebí jej ošetřit přidáním činidla, které neovlivní ve výrazném množství srážení produktu. Činidlo je přidáno do vodního roztoku před samotným pálením vápna a zabraňuje vzniku zmíněného hnědého zbarvení. Tímto činidlem je siřičitan sodný a hydrogensiřičitan sodný, který je preferován. Výsledný roztok je filtrován za účelem odstranění nerozpustných nečistot. Po filtraci následuje srážení, které je možné provést oxidem uhličitým nebo solí kyseliny uhličitě a aminu použitého při hašení vápna. Výhodou použití stejného aminu jako při hašení je fakt, že se dá snadno recyklovat a znovu použít. Výhodné se jeví použití obou, kdy při srážení amin pohlcuje přebytečný oxid uhličitý, a tak zabraňuje nechtěným ztrátám. Poté se matečný louh zbaví sraženiny uhličitanu vápenatého, který se následně promyje. Pro samotnou reakci se z ekonomických důvodů používá poměr aminu/hydroxyaminu k vodě v rozmezí 1:3 - 1:1. Výhodné je užití poměru blíže k 1:1, kdy dochází ke zgelování vsádky která je výhodná k ovládní velikosti vznikajících krystalů. Pokud necháme krystaly růst v tomto gelu po dobu přibližně 30 minut, získáme krystaly o velikosti jednoho mikrometru. Teplotou roztoku při srážení se dá ovlivnit krystalická forma vysráženého uhličitanu. Při teplotě v rozmezí 10 – 15 °C vznikají krystaly kalcitu. Teplotou při 35 °C – 40 °C docílíme srážení vateritu a při zahřátí na 95 °C získáme aragonit. Vyšší teplota také ovlivňuje viskozitu vsádky, která se při jejím zvýšení snadněji filtruje.

3.6.3 US20120189515A1

používá pro převedení do roztoku sorbitol. V patentu firma CalciTech Synthetic Minerals použila vápenec z České Republiky.

3.6.4 US3669620, US3340003A – roztoky cukrů

Postupy jsou zajímavé, pracuje se s téměř neškodným prostředím, kaly lze použít jako hnojivo, ale používané látky, především cukry, znamenají riziko bakteriologické kontaminace, která je v produktech určených pro farmacii přísně kontrolována.

3.7. Ostatní postupy – hydrometalurgické postupy

3.7.1 JPH10130020A

Patent se zabývá výrobou uhličitanu vápenatého vysoké čistoty, kubických krystalů jednotné velikosti v rozmezí 0,05 - 5,0 μm . Ke kontrole vznikajících krystalů patent bere v úvahu pH (v patentu specificky nad 10), dobu míchání (v patentu je zakomponovaná rovnice závislosti míchání na velikosti krystalů).

Výroba:

Vápenatá sůl (CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, CaBr_2) se rozpustí ve vodě na koncentraci pohybující se v rozmezí 0,1 - 3M roztoku. Při nižších koncentracích se výroba stává neekonomická a zároveň již nelze efektivně ovlivňovat velikost vznikajících částic. Následně se do roztoku přidá tlumící činidlo (hydroxid amonný/chlorid amonný/dusičnan amonný/močovina). Tlumící činidlo může být použito samotné nebo jejich kombinace. K míchání vsádky se používá rychloběžné turbínové míchadlo. Bez míchání vznikají krystaly vateritu. Teplota vsádky se pohybuje v rozmezí 3 – 30 °C (při překročení teploty vznikají krystaly aragonitu).

3.7.2 US2962350A

Kombinovaná výroba čistého uhličitanu vápenatého, uhličitanu vápenatého nižší kvality a oxidu/hydroxidu/uhličitanu hořečnatého. Patent pracuje s roztokem chloridu hořečnatého a hydrogenuhličitanu hořečnatého, takže se vyhýbá celé škále problematických kationtů. Při výrobě

se vzhledem k rozpustnosti hydrogenuhličitanu hořečnatého používá velké množství vody. Protože je hydrogenuhličitan hořečnatý řádově rozpustnější než hydrogenuhličitan vápenatý, používají se obdobné metody pro výrobu uhličitanu hořečnatého.

Postup je zajímavý, dostanou se soli obou zajímavých kationtů hořčíku i vápníku, ale v daném poměru, takže to může způsobit problémy s prodejem takových produktů, kdy při zvýšeném zájmu o jeden bude druhý zůstat na skladě.

3.7.3 US5993772

Uhličitan sodný reaguje s hydroxidem vápenatým za vzniku gelu hydroxidu sodného a tuhé fáze tvořené směsí hydroxidu vápenatého a uhličitanu vápenatého. Tuhá fáze reaguje s oxidem uhličitým za vzniku uhličitanu vápenatého.

3.7.4 US4961823A

Výroba využívá pro růst monokrystalů dusičnan vápenatý.

3.7.5 US3669620

Patent pojednává o výrobě krystalů aragonitu přesahujících délku 3 mikrometrů. Krystaly aragonitu jsou jehlovitého tvaru, fyzikálních vlastností odvislých od délky jehel. Běžně vyráběný aragonit je vysrážen v shlucích jehel, nacházejících uplatnění ve farmacii, popřípadě jako pigment v zubních pastách. Jehly větších rozměrů jsou používány například v kosmetice. Z roztoku sacharózy je zapotřebí odstranit krystalizační jedy v podobě organických kyselin. Odstranění je možné provést jontoměničovou pryskyřicí nebo uhlíkatým absorbérem, anebo případnou neutralizací NaOH.

Výroba:

Hydroxid vápenatý se rozpustí ve vodném roztoku sacharózy (koncentrace 20–50 hmot. %) a nechá reagovat s oxidem uhličitým v pH rozmezí 7 - 9 a teplotě mezi 60 - 90 °C. Koncentrace hydroxidu vápenatého se pohybuje v rozmezí 0,5 - 0,05 M. Reakce probíhá v časovém rozmezí od 0,5 - 5 minut.

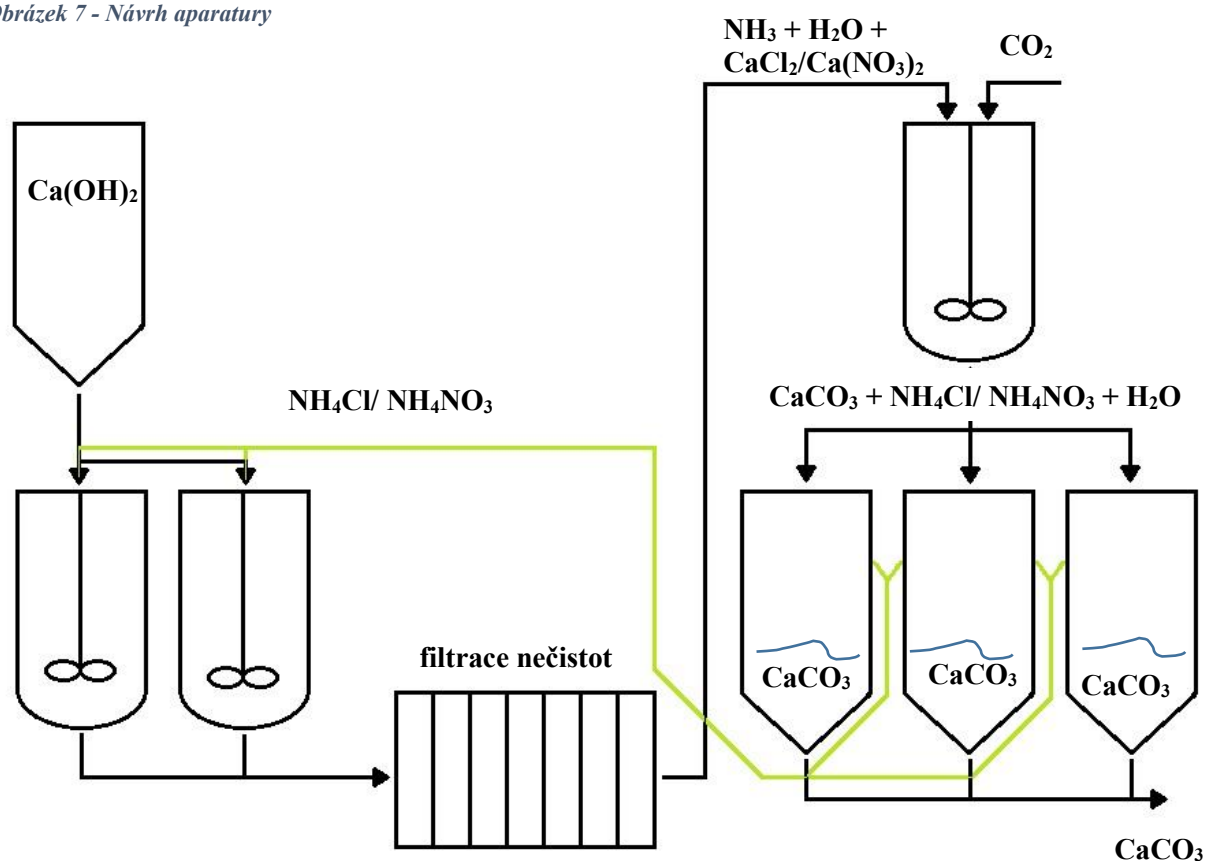
V patentu doporučují reaktor o objemu 100 litrů, do kterého je přiváděn roztok sacharózy s rozpuštěným hydroxidem vápenatým při požadované teplotě. Rychlost je regulována tak, aby doba zdržení směsi v reaktoru byla 1 hodina. Oxid uhličitý je přiváděn rychlostí 170 l za minutu dávající 40 % absorpci. Roztok sacharózy je přiváděn do reaktoru při koncentraci 39 hmot. % a vystupuje při 41 hmot. % (dochází ke zkoncentrování v reaktoru). Vápno je přiváděno rychlostí 1,85 kg za hodinu (aby byla dodržena 0,25 M koncentrace). Při tomto postupu se získá přibližně 2,5 kg aragonitu za hodinu o průměrné délce jehliček 15 mikrometrů a průměru 3 mikrometry.

Roztok sacharózy se čistí pryskyřicí IRA 400 v hydroxylové formě při teplotě do 60 °C (pokud neprovedeme odstranění organických kyselin, získáme namísto aragonitu kalcit).

4 Návrh zařízení a teoretická bilance procesu

Při návrhu nového zařízení na produkci vysoce čistého uhličitanu vápenatého, s vysokým stupněm bělosti jsem se zaměřil ekonomičnost procesu, to znamená, že při volbě chemikálií jsem vybral z požadovaných ty levnější. Dále jsem volil chemikálie člověku méně zdraví škodlivé, ideálně anorganického charakteru. V úvahu jsem vzal fakt, že pokud bude produkt dále používán ve farmaceutickém, ale i potravinářském průmyslu, je zcela esenciální, aby při výrobě nebylo použito složitých organických sloučenin, které by mohly být stopově obsaženy ve výsledném produktu a nepříznivě ovlivňovat např. účinky léků. Všechny tyto úvahy vedly ke schématu znázorněném na obrázku:

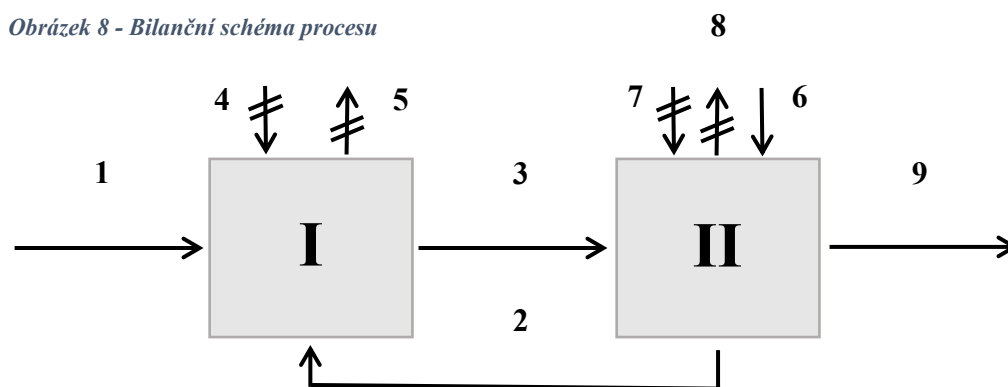
Obrázek 7 - Návrh aparatury



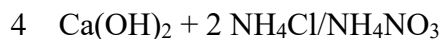
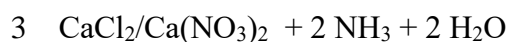
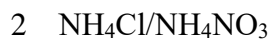
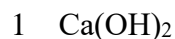
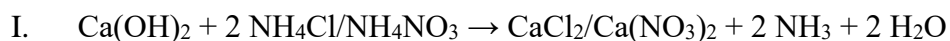
Proces začíná v míchaném reaktoru reakcí chloridu/dusičnanu amonného s hydroxidem vápenatým. Tato reakce poskytuje rozpustný chlorid/dusičnan vápenatý a vodný roztok amoniaku. Jelikož proces není kontinuální, jsou na schématu reaktory dva, které se střídají pro

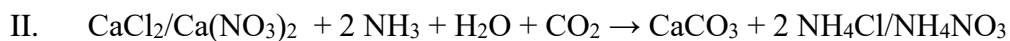
vyšší plynulost procesu. Roztok z těchto reakcí se filtruje na kalosisu, pro odstranění hrubějších nečistot, a aktivním uhlím, které poskytne zvláště čistý produkt. Po filtraci se roztok následně kalcinuje v míchaném reaktoru. Podle potřeby velikosti krystalků se reguluje tlak v reaktoru. Kalcinace nám poskytne suspenzi uhličitanu vápenatého a roztok chloridu/dusičnanu amonného. Tato směs pokračuje do usazováků, které jsou, opět pro plynulost výroby, zařazeny tři. Zde nám sedimentuje produkt a roztok chloridu/dusičnanu amonného se vrací zpět na začátek procesu. Vezmeme-li v úvahu, že reakcí vzniká voda, bude potřeba chlorid/dusičnan amonný v průběhu procesu dodávat, aby byla udržena potřebná koncentrace.

4.1 Teoretická bilance procesu



Na obrázku je zjednodušené schéma výroby. Cílem bilance je srovnat použití chloridu amonného a dusičnanu amonného z pohledu potřebného objemu reaktorů na získání jednoho kilogramu výsledného produktu. Pro jednoduchost počítám s čistým oxidem uhličitým a vstupním hydroxidem vápenatým. Roztoky chloridu a dusičnanu amonného jsou v bilanci vždy nasycené při stanovené teplotě. Popis jednotlivých proudů ve schématu:





Tabulka 4 - Molární hmotnosti a rozpustnosti bilančních sloučenin [9;10]

	NH_4NO_3	NH_4Cl	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	CaCl_2
Molární hmotnost [g/mol]	80,04	53,49	164,09	110,99
Rozpustnost [g/100 ml]:				
T = 20 °C	190,00	37,10	128,80	37,14
T = 60 °C	420,00	55,30	359,00	55,30
T = 100 °C	934,00	77,10	363,00	77,05

$$m(\text{CaCO}_3) = 1 \text{ kg}$$

$$n(\text{CaCO}_3) = m / M_r = 1000 / 100,087 = 10,0 \text{ mol} \rightarrow n(\text{CaCl}_2/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 10,0 \text{ mol};$$

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{NO}_3) = 20,0 \text{ mol}$$

Tabulka 5 - Výpočty objemů roztoků chloridů/dusičnanů amonných k výrobě 1 kg uhličitanu vápenatého při různých teplotách [9;10]

	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	NH_4Cl	CaCl_2
n [mol]	20,00	10,00	20,00	10,00
m [kg]	1,60	1,64	1,07	1,11
V [dm ³ ; T = 20 °C]	8,43	12,74	28,84	29,88
V [dm ³ ; T = 60 °C]	3,81	4,57	19,35	20,07
V [dm ³ ; T = 100 °C]	1,71	4,52	13,88	14,40

Při použití nasycených roztoků srážedel vychází dusičnan až pětkrát lépe oproti chloridu. Je ovšem nutné podotknout, že dusičnan je dražší. Při samotném procesu nemusí být užití nasycených roztoků výhodné. Jejich koncentraci přímo ovlivňuje jakost produktu a bylo by zapotřebí intenzivnějšího zkoumání a laboratorního testování, což přesahuje rámec této práce.

5 Závěr

Výroba uhličitanu vápenatého je známa od pradávna. Nicméně první pokusy o patentování nových postupů k přečištění se začínají objevovat v šedesátých letech minulého století. Mapování těchto nových technologií a převážně jejich patentových základů bylo cílem mojí bakalářské práce. Provedl jsem průzkum, za účelem objasnění nejnovějších technologií a poznatků při výrobě uhličitanu vápenatého. Zajímavým poznatkem bylo, že velkou část patentů vlastní Spojené státy a Čína, obě země hojně spojované s ocelářským průmyslem. Druhý poznatek je, že patenty se podobají sobě jako vejce vejci. Jsou jen drobné úpravy v reakčních podmínkách vsádky, popřípadě v použití bělicího agentu. To vede akorát k myšlence, jestli stojí za to, si nový výrobní postup vůbec patentovat a vyvěsit ho tak všem na oči.

Nabytých poznatků bylo využito k návrhu konstrukce průmyslového zařízení pro výrobu oxidu vápenatého. Jedná se ale o schematický plán jednotlivých reaktorů. Ke skutečnému návrhu je zapotřebí laboratorních testů a experimentů, díky kterým stanovíte nejvýhodnější postup.

6 Použitá literatura

- 1 TEGETHOFF, F. Wolfgang, Johannes ROHLEDER a Evelyn KROKER. Calcium carbonate: from the Cretaceous period into the 21st century. English ed. Boston: Birkhauser Verlag, c2001. ISBN 37-643-6425-4. BRITTAIN, Harry. Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology. 2003, ISBN 978-0-12-804784-2
- 2 REEDER, Richard J. Karbonaty: Mineralogija i chimija. Moskva: Mir, 1987.
- 3 TOUŽÍN, Jiří. Stručný přehled chemie prvků. Brno: Tribun EU, 2008. Knihovnicka.cz. ISBN 978-80-7399-527-0.
- 4 GREENWOOD, N. N. a Alan EARNSHAW. Chemie prvků. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-854-2738-9
- 5 TUCKER, Maurice E., V. Paul WRIGHT a J. A. D. DICKSON. Carbonate sedimentology. Brookline Village, Mass.: Distributors, USA, Publishers' Business Services, 1990. Knihovnicka.cz. ISBN 06-320-1472-5.
- 6 PTÁČKOVÁ, Michaela. Mikropaleontologie a karbonátová petrologie devonských a karbonských vápenců na analektech. Brno, 2017. Bakalářská práce. Masarykova Univerzita. Vedoucí práce Mgr. Tomáš Kumpan, Ph.D.
- 7 KNIBBS, Norman Victor Sydney. Lime and magnesia: the chemistry, manufacture and uses of the oxides, hydroxides and carbonates of calcium and magnesium. London: E. Benn, 1924.
- 8 OPRAVIL, Tomáš. Hydratační procesy portlandského, hlinitanového a strontnatého cementu a cementy s průmyslovými pucolány. Brno, 2018. Habilitační práce. Vysoké učení technické v Brně.
- 9 HAYNES, William M. a David R. LIDE, ed. CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data. 92nd ed. Boca Raton: CRC Press, c2011. ISBN 978-1-4398-5511-9.
- 10 CAKL, Jiří, Alena ŽÁKOVÁ a Jindřich HEMER. Příručka k chemicko-inženýrským výpočtům I.: podklady pro bilanční výpočty a pro výpočty hydromechanických a tepelných operací. Vyd. 5. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2012. ISBN 978-80-7395-479-6.
- 11 GOFFIN, Robert a Henri-Rene LANGELIN. Vaterite and production method. U.S.A. US5290353A. Uděleno 23. 7. 1991. Zapsáno 3. 1. 1994
- 12 LAUDET, Alain a Henri-Rene LANGELIN. METHOD FOR MANUFACTURING Calcium Carbonate. Belgie. BE1011538A4. Uděleno 10. 5, 1999. Zapsáno 11. 6. 1997.
- 13 Nouveau procede de fabrication d'un carbonate de calcium de synthese. Francie. FR2405903A1. Uděleno 11. 10. 1977. Zapsáno 7. 10. 1981.
- 14 CREMER, Josef Dipl Chem a Josef Dipl HOLZ. Verfahren zur herstellung von feinteiligem calciumcarbonat grosser reinheit und hohem weissgrad. Německo. DE3510695A1. Zapsáno 7. 10. 1981.
- 15 RAMSEY, James Ian. Calcium carbonate precipitation method. U.S.A. US6036933A. Uděleno 14. 3. 2000. Zapsáno 1.3. 1996.
- 16 POEYLIOE, Esko, Justin SALMINEN, Sebastian TEIRSANNI, Revitzer ZEVENHOVEN, Carl-Johan FOGELHOLM, Sanni ELONEVA a Hannu REVITZER. Process for the

- production of calcium carbonate waste and by-products. Finsko. Uděleno 14. 3. 2000. Zapsáno 1.3. 1996.
- 17 SUNG-SIK, Park. Manufacture method of calcium carbonate. Jižní Korea. KR20010083819A. Zapsáno 30. 6. 2011.
- 18 KAICHI FUJIYOSHI, Kaichi FUJIYOSHI, Koichiro HAYASHI, Yoshio HAYASHI, Ikuo KATO a Hiroyuki NAKAGAWA. Production of spherical calcium carbonate. Japonsko. JPH1053412A. Uděleno 20. 12. 2006. Zapsáno 2. 8. 1996.
- 19 OTA Masaki. Method for producing calcium carbonate having high purity. Japonsko. JP2007161515A. Uděleno 10. 10. 2012. Zapsáno 12. 12. 2005.
- 20 KASAHARA HIDEMITSU, Kazunori OIDE, Tadashi SAITO, Seiya SHIMIZU a Kenta UMEDA. Production of cubic calcium carbonate having controlled particle diameter. Japonsko. JPH10130020A. Uděleno 9. 5. 2007. Zapsáno 25. 10. 1996.
- 21 TSUKADA KAZUHISA a Masaharu SUZUKI. Method for manufacturing high-purity calcium carbonate. Japonsko. JP2010222220A. Uděleno 25. 3. 2009. Zapsáno 15. 1. 2014.
- 22 HIRANO SHINICHI, Ryo TOYOKUNI a Hiroshi KURODA. Method of manufacturing calcium carbonate single crystal. U.S.A. US4961823A. Uděleno 20. 1. 1988. Zapsáno 9. 10. 1990.
- 23 HOSHINO YASUYUKI, Koji KIKUCHI a Hideyuki KURIHARA. High purity calcium carbonate and its manufacturing method. Japonsko. JP2005206456A. Zapsáno 21. 12. 2004.
- 24 WILSON, William Joseph a Alvin Lee PORTER. Manufacture of precipitated calcium carbonate. U.S.A. US5939036A. Uděleno 17. 4. 1998. Zapsáno 17. 4. 1999.
- 25 WILSON, William Joseph a Alvin Lee PORTER. Manufacture of precipitated calcium carbonate of improved color and stable crystalline form. U.S.A. US5939036A. Uděleno 5. 6. 1998. Zapsáno 17. 10. 2000.
- 26 WILSON, William Joseph a Alvin Lee PORTER. Manufacture of precipitated calcium carbonate of improved color and stable crystalline form. Kanada. CA2208150C. Uděleno 18. 6. 1997. Zapsáno 23. 3. 2004.
- 27 LANGELIN, Henri Rene. Highly pure calcium carbonate prepn. - from quicklime and diethyl ammonium nitrate after decompsn. of natural calcium carbonate. Francie. FR2298511A1. Uděleno 21. 1. 1995. Zapsáno 22. 7. 1997.
- 28 WALDECK, William F. Highly pure calcium carbonate prepn. - from quicklime and diethyl ammonium nitrate after decompsn. of natural calcium carbonate. U.S.A. US3320026. Uděleno 16. 5. 1967. Zapsáno 20. 2. 1964.
- 29 BLEAKLEY, Ian Stuart a Thomas Richard JONES. Precipitated calcium carbonate. Anglie. GB2246344A. Uděleno 27. 7. 1990.
- 30 FOUCHE, Pierre, Paul STUIVER a Jeremy GAYLARD. Ppc production. U.S.A. US20040013596A1. Zapsáno 20. 9. 2001.
- 31 JUDD, George G. Process for producing high purity alkaline earth compounds. U.S.A. US3340003A. Uděleno 5. 9. 1967. Zapsáno 1. 6. 1965.
- 32 BENNETT, Michael Camm a Sidney David GARDINER. Manufacture of aragonite. U.S.A. US3669620. Uděleno 13. 6. 1974. Zapsáno 8. 9. 1969.
- 33 VANDERHEIDEN, Dennis B. Process for the preparation of finely divided precipitated calcium carbonate. U.S.A. US4367207A. Uděleno 4. 1. 1983. Zapsáno 18. 12. 1980.

- 34 CHAPNERKAR, Vasant D. a Mohan N. BADGUJAR. Process for production of rhombic shaped precipitated calcium carbonate. U.S.A. US5332564A. Uděleno 4. 1. 1983. Zapsáno 27. 7. 1994.
- 35 OUCHE, Pierre M. Production of purified calcium carbonate. U.S.A. US5376343. Zapsáno 27. 12. 1994.
- 36 DEUTSCH, Donald Richard a Kenneth James WISE. Process for the preparation of discrete particles of calcium carbonate. U.S.A. US5741471A. Uděleno 21. 4. 1998. Zapsáno 12. 5. 1995.
- 37 NINANE, Leon, Claude CRIADO a Francis FEYS. Method for coproducing calcium carbonate and sodium hydroxide. U.S.A. US5993772. Uděleno 30. 11. 1999. Zapsáno 12. 12. 1995.
- 38 FORTIER, Steven M., William B. JACKSON, Peter B. O'RORKE, Ricardo PEREZ a David P. BRYAN. Method for the production of precipitated calcium carbonate having a selected crystal form, products produced thereby and their uses. U.S.A. US6221146B1. Uděleno 24. 4. 2001. Zapsáno 4. 1. 1999.
- 39 DEUTSCH, Donald Richard a Kenneth James WISE. Process for the preparation of discrete particles of calcium carbonate. U.S.A. US6294143. Uděleno 25. 9. 2001. Zapsáno 24. 3. 1998.
- 40 FRYXELL, Glen, Jun LIU a Thomas S. ZEMANIAN. Mesoporous carbonates and method of making. U.S.A. US6749825. Uděleno 15. 6. 2004. Zapsáno 2. 5. 2002.
- 41 JENSEN, Christoph a Ilka MARKWARDT. Production of calcium carbonate. U.S.A. US20120189515A1. Uděleno 25. 6. 2013. Zapsáno 2. 4. 2012.
- 42 FOUCHE, Pierre Marc. Production of precipitated calcium carbonate. Francie. WO1996026901A1. Zapsáno 27. 2. 1996.
- 43 TRUBEY, Philip W. Production of precipitated calcium carbonate. U.S.A. US2962350A. Uděleno 29. 11. 1960. Zapsáno 3. 12. 1957.
- 44 TAVAKKOLI, Bahman, Jörg SÖTEMANN, Michael POHL a Thomas SCHMÖLZER. Production of high purity precipitated calcium carbonate. U.S.A. US8992875B2. Uděleno 31. 3. 2015. Zapsáno 20. 10. 2011.