



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 230

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ G 05 D 5/00

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 10 78
(21) PV 2478-78

(40) Zveřejněno 30 04 80
(45) Vydáno 31 01 83

(75)
Autor vynálezu

TÁBORSKÝ ZDENĚK, KADIČ KAREL ing. CSc.,
MUTINSKÝ JAROSLAV ing. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM
KUBÍČEK JAROSLAV ing., LITOMĚŘICE a
MARKALOUS FRANTIŠEK ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Hořečnaté hnojivo a způsob jeho výroby

1

Vynález se týká hořečnatého hnojiva na bázi síranu hořečnatého a způsobu jeho výroby.

Hořčík je pátý nejdůležitější biogenní prvek. Vypočítaná roční spotřeba kysličníku hořečnatého pro výživu zemědělských plodin v ČSSR činí 200 tisíc tun a za současného stavu není ani zdaleka saturována hnojivými dávkami. Nejobvyklejší vodorozpustnou formou hořčíku je síran hořečnatý, který se dováží ve formě kieseritu. Z důvodů postupného vyčerpávání stávajících ložisek je jeho dovoz stále obtížnější.

U nás se těží a na žáruvzdorné materiály zpracovává magnezit, což je v podstatě uhličitán hořečnatý. Při této výrobě odpadá značné množství tzv. nebilaučného či odpadního magnezitu jako jsou magnezitové písky o velikosti zrn 0,02 až 1 mm, magnezit z úpraven, tj. šterk o velikosti 1 až 40 mm a jemný úlet z pecí, což je v podstatě kysličník hořečnatý. Všechny tyto odpadní formy hořčíku se zatím z technických i ekonomických důvodů haldují, i když obsahují 30 až 40 % hmot. kysličníku hořečnatého.

Dalším ekonomicky velmi nepříjemným odpadem, je zelená skalice, tj. heptahydrát

síranu železnatého, který odpadá například ze sulfátové výroby titanové běloby nebo z mořírén oceli.

Byla navržena a odzkoušena řada způsobů, jak výše zmíněné odpady, tj. odpadní magnezit a zelenou skalici samostatně nebo ve vzájemné kombinaci přepracovat na užitečný produkt pro zemědělství. Tak například se doporučuje ze zelené skalice vyrábět zlepšovatele půdy a to tak, že se heptahydrát síranu železnatého za sucha smíchá s hašeným vápnem nebo materiálem obsahujícím vápník a vysuší v proudu horkého vzduchu. Ve francouzském pat. č. 1 179 555 je popisována výroba kysličníku hořečnatého ze zelené skalice a dolomitu společnou kalcinací obou surovin, následným loužením, filtrací a konverzí chloridem vápenatým. V americkém pat. č. 1 112 770 je popsána výroba síranu hořečnatého z roztoku zelené skalice a magnezitu.

Nevýhoda těchto postupů spočívá v nízké kvalitě produktu anebo ve vysoké pracnosti.

Podstatně výhodnějším se jeví hořečnaté hnojivo a způsob jeho výroby podle předkládaného vynálezu. Předmětem vynálezu je hořečnaté hnojivo vyznačené tím, že obsahuje 23 až 66 % hmot. síranu hořečnatého počítáno na bezvodou sůl, 20 až 40 % hmot. kysličníků železa a 1 až 20 % hmot. ve vodě nerozpustných sloučenin hořčíku vyjádřeno jako kysličník hořečnatý. Předmětem vynálezu je rovněž způsob výroby hořečnatého hnojiva vyznačený tím, že se síran železnatý smísí s práškovým odpadním kalcinovaným nebo nekalcinovaným magnezitem velikosti částic 0,002 až 3 mm v takovém poměru, aby na 1 mol bezvodého síranu železnatého připadly 1 až 2 moly hořčíku, načež se směs zahřeje na 100 až 750 °C, s výhodou na 100 až 200 °C, při použití kalcinovaného odpadního magnezitu a na 550 až 650 °C při použití nekalcinovaného odpadního magnezitu po dobu 15 až 300 minut.

Výhodnost předkládaného vynálezu spočívá v tom, že umožňuje jednoduše a ekonomicky výhodně jedinou technologií zpracovat jak odpadní magnezit, tak krystalickou zelenou skalici, přičemž produktem je hořečnaté hnojivo na bázi síranu hořečnatého se schopností vylepšovat půdu.

Podstata způsobu podle vynálezu spočívá v chemické reakci magnezitu nebo kysličníku hořečnatého se síranem železnatým za současného spolupůsobení vzdušného kyslíku. Hlavní výsledná reakce se dá vyjádřit rovnicemi:



Bylo zjištěno, že reakce /1/ probíhá nejlépe při teplotě nad 550 °C a reakce /2/ při teplotě nad 160 °C. Za těchto teplotních podmínek nedochází k podstatnému rozkladu sí-

ranu a tedy ani k neúměrným exhalacím kysličníků síry. Je výhodné použít k reakci /1/ a /2/ přebytku hořečnaté sureviny. Získaný slínek či praženec je křehký, dá se dobře drit, na vzduchu je stálý a nespéká se.

Hnojivo podle vynálezu se zejména hodí pro jílovité a kyselé půdy. Agrochemická účinnost hnojiva podle předkládaného vynálezu na bázi magnezitu a zelené skalice, jehož podstatu tvoří síran hořečnatý a doprovodnou složku kysličník železitý, byla testována v nádobovém pokusu na kukuřici, na půdě středně kyselé s malou zásobou hořčíku. Účinnost byla porovnána se stejnou dávkou hořčíku aplikovanou ve formě čistého síranu hořečnatého. Zjistilo se, že vliv železa, které se nachází v trojmocné formě, neruší příjem fosforu ani ostatních živin. Vliv hořčíku na výnos byl u obou kombinací srovnatelný.

Vliv železa na agrochemickou účinnost síranu amonného, připraveného amoniakalizací zelené skalice byl dlouhodobě studován na různých plodinách a v různých půdních typech a prokázal se, že ve formě trojmocné se hlavně uplatňuje jako důležitý biogenní prvek.

Příklady provedení

Příklad 1

Do rotační pece dlouhé 5 m, s vnitřním průměrem 345 mm, vyzdění šamotem a vnitřně zahříváné spalínami topného oleje, se při rychlosti otáčení pece 1 ot/min a sklonu 1° kontinuálně dávkovala směs 40 kg odpadní zelené skalice za hodinu (94,5 % hmot. $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 0,7 % hmot. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 1 % hmot. volná H_2SO_4 , 3 % hmot. H_2O) a 16 kg/h odpadního magnezitového písku (42,18 % hmot. MgO , 2,58 % hmot. CaO , 0,37 % hmot. SiO_2 , 4,44 % hmot. R_2O_3 a ztráta žíháním 50,5 % hmot.) o velikosti částic 0 až 1 mm. Doba zdržení reakční směsi v rotační protiproudé peci byla 150 minut, maximální teplota v žárovém pásmu byla $650 \pm 20^\circ\text{C}$. Získaný praženec byl sypký a nespékavý. Obsahoval 20,4 % hmot. celkového MgO , přičemž 8,6 % hmot. bylo ve vodorozpustné formě. To odpovídá obsahu 25,59 % hmot. bezvodého síranu hořečnatého. Dále praženec obsahoval 36,0 % hmot. železa jako Fe_2O_3 a pouze 0,62 % hmot. ve vodorozpustné formě. Obsah SO_2 ve spalínách se pohyboval v rozmezí 0,21 až 0,34 % obj.

Příklad 2

Do rotační pece se za stejných podmínek jako v příkladu 1 hodinově dávkovalo 55,6 kg zelené skalice a 38 kg mletého odpadního magnezitu (zbytek na síti 0,2 mm činil max. 6 % hmot., obsah MgO byl 34,85 % hmot.). To představuje 50 %ní přebytek MgO . Doba kalcinace při teplotě $620 \pm 18^\circ\text{C}$ činila 150 minut. Hmotnost praženice byla 27 kg/hodina, v cyklonech se zachytilo 0,8 kg/hodina jemných peříků. Produkt obsahoval 23,4 % hmot. celkového MgO , 15,84 % hmot. bylo ve vodě rozpustného MgO , což odpovídá 67,7 %nímu převedení celkového hořčíku na vodorozpustnou formu. Obsah síranu hořečnatého bezvodého v produktu byl 25,59 % hmot. Mimo to praženec obsahoval 36 % hmot. nerozpustného kys-

ličníku železitého a 0,62 % hmot. rozpustného ve vodě a 7,56 % hmot. hořčíku v kyslíčkové a uhlíčitanové formě. Obsah SO_2 ve spalínách klesl na 0,12 až 0,16 % obj.

Příklad 3

Do rotační pece se dávkovalo hodinově 55,7 kg zelené skalice smíchané předem s 10 kg aktivně páleného odpadního magnezitu, který byl jemně pomlet a obsahoval 85,6 % hmot. MgO . Doba zdržení v peci byla 60 minut při maximální teplotě $190 \pm 15^\circ\text{C}$. Hmotnost pražence činila 42,5 kg. V cyklonech se zachytil 1 kg jemných podílů. Produkt obsahoval 19,39 % hmot. celkového MgO (17,45 % hmot. rozpustného ve vodě, což odpovídá při 5 % hmot. přebytku MgO 89,9 % rozkladu). Obsah bezvodého síranu hořečnatého v produktu činil 51,9 % hmot. Ve vodě nerozpustného MgO bylo 1,94 % hmot. a nerozpustného kyslíčnicku železitého bylo 36,5 % hmot. Ve vodě rozpustného železa bylo v produktu pouze 0,04 % hmot. Obsah síry v exhalacích byl na úrovni příkladu 2.

Příklad 4

Při dávkování 55,7 kg zelené skalice a 18,8 kg páleného odpadního magnezitu, teplotě v peci $150 \pm 20^\circ\text{C}$ a době zdržení 30 minut se vyrobilo za hodinu 52 kg pražence, který obsahoval 30,5 % hmot. celkového MgO (12,1 % hmot. rozpustného ve vodě), což odpovídá 35,7 % hmot. bezvodého síranu hořečnatého a 18,4 % hmot. hořčíku. Obsah nerozpustného kyslíčnicku železitého byl 30,3 % hmot., vodorozpustné železo se nevyskytovalo. Obsah SO_2 v exhalacích klesl pod úroveň příkladu 2.

Kieserit používaný v ČSSR jako hnojivo má obsah vodorozpustného MgO 16 až 17 % hmot., což odpovídá 47,6 až 50,6 % hmot. bezvodého síranu hořečnatého. Zbytek tvoří sádra, nežádoucí chlorid sodný a jiné nečistoty. Tato skutečnost rovněž dokumentuje výhodnost předkládaného vynálezu.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Hořečnaté hnojivo vyznačené tím, že obsahuje 23 až 66 % hmot. síranu hořečnatého počítáno na bezvodou sůl, 20 až 40 % hmot. kyslíčnicku železa a 1 až 20 % hmot. ve vodě nerozpustných sloučenin hořčíku vyjádřeno jako kyslíčnick hořečnatý.
2. Způsob výroby hořečnatého hnojiva podle bodu 1 vyznačený tím, že se síran železnatý smísí s práškovým odpadním kalcinovaným nebo nekalcinovaným magnezitem velikosti částic 0,002 až 3 mm v takovém poměru, aby na 1 mol bezvodého síranu železnatého připadly 1 až 2 moly hořčíku, načež se směs zahřeje na 100 až 750°C , s výhodou na 160 až 200°C při použití kalcinovaného odpadního magnezitu a na 550 až 650°C při použití nekalcinovaného odpadního magnezitu po dobu 15 až 300 minut.