

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 97839

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26.10.74 (P. 175126)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.10.75

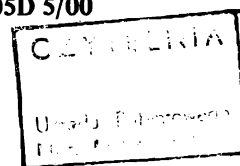
Opis patentowy opublikowano: 31.12.1979

MKP

C05d 5/00

Int. Cl.².

C05D 5/00



Twórcy wynalazku: Maria Dankiewicz, Witold Janiczek, Bolesław Skowroński, Tadeusz Gucki

Uprawniony z patentu : Instytut Nawozów Sztucznych,
Puławy (Polska)

Sposób wytwarzania nawozu sztucznego zawierającego magnez w formie rozpuszczalnej w wodzie

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nawozu sztucznego zawierającego magnez w formie rozpuszczalnej w wodzie z surowców zawierających magnez w formie nierozpuszczalnej w wodzie zwłaszcza w postaci węglanów, tlenków i/lub krzemianów.

Znany jest sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie soli magnezowych do celów nawozowych polegający na kompleksowej przeróbce złóż solnych zawierających takie minerały, jak kizeryt ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), kainit ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), langbenit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$), polihalit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Znany jest również sposób wytwarzania rozpuszczalnych soli magnezowych do celów nawozowych z innych surowców takich jak magnezyt (MgCO_3), dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), serpentynit, oliwin, w których magnez występuje w postaci węglanów, tlenków i/lub krzemianów. Sposób ten polega na rozkładzie surowca w wodnym roztworze kwasów mineralnych, najczęściej w kwasie siarkowym, oddzieleniu nierozpuszczalnego złoża i krzemionki i wykrystalizowaniu z roztworu rozpuszczalnej w wodzie soli magnezowej, którą po oddzieleniu od roztworu przemyci się i suszy. W przypadku czystego siarczanu magnezowego otrzymywanego drogą krystalizacji z roztworu wodnego, na 1 cząsteczkę MgSO_4 przypada 7 cząsteczek wody krystalizacyjnej. Koncentracja MgO takiej soli jest niska i wynosi około 16%. Podwyższenie koncentracji do 28% MgO uzyskuje się drogą kalcynacji $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w temperaturze powyżej 180°C do formy $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Stosowanie wyżej opisanego sposobu jest żmudne, pracochłonne i kosztowne.

Stwierdzono, że nawóz, zawierający magnez w formie rozpuszczalnej w wodzie, można otrzymać w znacznie prostszy sposób, jeżeli postępuje się według wynalazku, przy założeniu, że dla celów rolniczych nie jest istotne żeby nawóz jako całość był rozpuszczalny, natomiast istotne jest, aby rozpuszczalny w wodzie był składnik magnezowy zawarty w tym produkcie.

Według wynalazku surowiec zawierający węglany, tlenki i/lub krzemiany magnezu rozkłada się wprost kwasem siarkowym o stężeniu korzystnie 50–70% wagowych H_2SO_4 , w celu wytworzenia siarczanu magnezu, a następnie mieszaninę reakcyjną schładza się i ewentualnie granuluje. Proces rozkładu i granulacji można również prowadzić łącznie.

Kwas siarkowy do procesu rozkładu wprowadza się w takiej ilości, żeby uzyskać najwyższą, technicznie możliwą dla danego surowca przemianę nierozpuszczalnych związków magnezowych do formy rozpuszczalnego siarczanu, ale z drugiej strony nie można stosować nadmiaru kwasu siarkowego ze względu na warunek, aby nawóz magnezowy posiadał odczyn obojętny lub lekko kwaśny. Stężenie kwasu siarkowego dobiera się indywidualnie do danego typu surowca tak, żeby gorąca pulpa reakcyjna miała konsystencję półpłynną, ale po zastygnięciu produkt był suchy i sypki. W ten sposób w jednej operacji technologicznej otrzymuje się produkt nadający się od razu do celów nawozowych. Niedużymi zmianami stężenia kwasu można regulować czas reakcji rozkładu, a tym samym stopień przemiany nierozpuszczalnych związków magnezowych w rozpuszczalne i zawartość wody krystalizacyjnej w produkcie. Optymalne stężenie kwasu, ze względu na stopień przemiany i koncentrację w produkcie, MgO rozpuszczalnego, zależy od składu chemicznego i rozdrobnienia surowca magnezowego. Stężenie kwasu siarkowego dobiera się tak, aby łączna ilość wody zawarta w surowcu, w kwasie siarkowym i powstająca w wyniku reakcji wynosiła mniej niż 7 moli H_2O na 1 mol powstającego $MgSO_4$.

Doświadczalnie ustalono, że korzystnie jest, aby liczba moli wody przypadająca na 1 mol $MgSO_4$ w produkcie nawozowym, otrzymanym z magnezytu lub serpentynitu krajowego wynosiła od 1,5 do 4,0. Koncentracja rozpuszczalnych związków magnezowych w tym nawozie zależy od zawartości substancji balastowych wnoszonych z surowcem oraz od stopnia rozkładu tego surowca. Przedmiotowy proces, poza parą wodną nie daje żadnych odpadów.

Według wynalazku korzystne jest prowadzenie procesu rozkładu łącznie z procesem granulacji. Uzyskuje się wówczas nawóz w formie granulowanej. Proces granulacji można prowadzić albo w ten sposób, że po zmieszaniu rozdrobnionego surowca magnezowego z kwasem siarkowym i po ewentualnym odczekaniu etapu burzliwego wydzielania się dwutlenku węgla, powstającą półpłynną masę formuje się przed jej zakrzepnięciem w granulki dowolnymi sposobami jak granulacja ślimakowa, bębnowa, talerzowa, przez prasowanie i tym podobne. Można także według wynalazku dokonać procesu granulacji łącznie z procesem rozkładu i segregacji sitowej produktu metodą obiegową, w taki sposób, że na część powstałych granulek natryskuje się kolejno kwas siarkowy i wprowadza rozdrobniony surowiec magnezowy. W ten sposób na powierzchniach granulek tworzy się warstewka kwasu siarkowego, która reaguje z wprowadzonym rozdrobnionym surowcem magnezowym. Część granulek z tego procesu odprowadza się bieżąco do segregacji sitowej, skąd podobnie jak w klasycznym rozwiązaniu granulacji odprowadza się granulki o właściwej wielkości jako tzw. frakcję towarową, zaś podziarno i nadziarno po jego zmieleniu zawraca się do procesu rozkładu i granulacji, gdzie wskutek ponowienia operacji natryskiwania kwasem siarkowym i przysypywania rozdrobnionym surowcem magnezowym tworzą się kolejne warstwy i następuje wzrost granulek.

Sposób według wynalazku jest prosty w użyciu, nie wymaga stosowania kłopotliwych operacji filtracji i krystalizacji, ani kalcynacji. Produkt otrzymany sposobem według wynalazku nadaje się doskonale pod względem mechanicznym do stosowania jako nawóz mineralny i spełnia pod względem chemicznym wszystkie wymagania stawiane nawozom magnezowym rozpuszczalnym w wodzie.

Przykład I. Magnezyt zawierający 42% MgO o średniej wielkości ziarna ok. 0,2 mm zadaje się kwasem siarkowym o stężeniu 60% w ilości 1,65 kg na 1 kg surowca magnezowego intensywnie mieszając. Po burzliwej reakcji, w czasie której wydzieli się dwutlenek węgla i odparowuje część wody, gorącą pulę wprowadza się do granulatora ślimakowego, gdzie ponad 60% masy ulega zgranulowaniu do ziarna o wielkości 1–3 mm, a nadziarno po rozdrobnieniu i podziarno miesza się z kwasem siarkowym przed jego wprowadzeniem do następnej partii surowca. Otrzymany nawóz zawiera 17,4% MgO w formie rozpuszczalnego w wodzie siarczanu magnezowego.

Przykład II. Do aparatu bębnowego wprowadza się w sposób ciągły frakcję zawierającą zbyt małe ziarna pochodzące z separacji sitowej produktu i natryskuje na przemian kwasem siarkowym i napyła serpentynitem, przy czym na 1 kg serpentynitu zawierającego 34% MgO i 2,5% CaO wprowadza się w jednostce czasu 1,16 kg kwasu siarkowego o stężeniu 70%. W zależności od szybkości rozkładu surowca do aparatu zawraca się 4 do 8-krotną ilość suchego produktu w stosunku do masy wprowadzanego serpentynitu. Zgranulowany i wysuszony ciepłem reakcji materiał poddaje się separacji sitowej, z której część frakcji o uziarnieniu 1–3 mm odbiera się jako produkt handlowy, resztę, po ewentualnym rozdrobnieniu ziarna nadwymiarowego, zawraca się do aparatu bębnowego. Otrzymany produkt stanowi nawózowy siarczan magnezowy i zawiera 90–95% ogólnej ilości MgO w formie rozpuszczalnej w wodzie.

Przykład III. Do reaktora doprowadza się w sposób ciągły 2 tony na godzinę magnezytu zmielonego, zawierającego 42% MgO i 11,6 tony na godzinę kwasu siarkowego o stężeniu 50%. Po zakończeniu burzliwej reakcji rozkładu węglanów, pulę z reaktora odbiera się do mieszalnika-granulatora ślimakowego, do którego wprowadza się jednocześnie 2 tony na godzinę magnezytu palonego zawierającego 83% MgO w formie tlenkowej.

Zgranulowany i suchy produkt poddaje się separacji sitowej. Frakcja sitowa odbierana pomiędzy sitami 1:4 mm w ilości 13,1 tony na godzinę stanowi produkt handlowy, a frakcję powyżej 4 mm po zmieleniu łączy się z frakcją pyłową odebraną spod sita 1 mm i zwraca do strefy granulacji mieszalnika-granulatora ślimakowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nawozu sztucznego zawierającego magnez w formie rozpuszczalnej w wodzie przez rozkład surowca zawierającego węglany, tlenki i/lub krzemiany magnezu, kwasem siarkowym, z n a m i e n n y t y m, że na surowiec magnezowy działa się kwasem siarkowym w ilości i o stężeniu tak dobranym, aby łączna ilość wody zawarta w surowcu, w kwasie siarkowym i powstająca w wyniku reakcji wynosiła mniej niż 7 moli H_2O na 1 mol powstającego $MgSO_4$, po czym otrzymaną półpłynną pulpę po zastygnięciu rozdrabnia się lub granuluje.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że rozkład surowca kwasem siarkowym prowadzi się łącznie z procesem granulacji.

3. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że proces rozkładu i granulacji prowadzi się natryskując na formujące się granulki kolejno kwas siarkowy i rozdrobniony surowiec magnezowy, wycofuje bieżąco właściwą frakcję granulek, a granulki zbyt duże rozdrabnia i zwraca do procesu granulacji.