



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

223099

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 01 F 5/40

(22) Prihlášené 07 04 82

(21) (PV 2480-82)

(40) Zverejnené 31 12 82

(45) Vydané 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

TEREN JÁN ing., HUTÁR EDUARD ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby síranu horečnatého

1

2

Vynález sa týka spôsobu výroby síranu horečnatého z horečnatej suroviny obsahujúcej uhličitanový alebo hydrouhličitanový anión alebo oxid alebo hydroxid horečnatý reakciou horečnatej suroviny so síranom železa vo vodnom prostredí. Horečnatá surovina sa pred reakciou so síranom železa a/alebo reakčnou zmes horečnatej suroviny a síranu železa vo forme vodnej suspenzie nechá reagovať s oxidom uhličitým a/alebo kyselinou uhličitou. Voľný oxid uhličitý, prípadne aj oxid uhličitý odpovedajúci konverzii hydrouhličitanov, nachádzajúcich sa v reakčnom systéme, na uhličitany, sa z reakčnej zmesi prípadne odstráni.

Horečnatou surovinou je uhličitan horečnatý alebo kalcinovaný uhličitan horečnatý, síranom železa je síran železnatý a/alebo síran železitý a/alebo zásaditý síran železnatý a/alebo zásaditý síran železitý a oxid uhličitý sa odstráni zahriatím a/alebo prevzdušnením reakčnej zmesi.

Vynález sa týka spôsobu výroby síranu horečnatého z horečnatej suroviny obsahujúcej uhličitanový alebo hydrouhličitanový anión, oxid alebo hydroxid horečnatý.

Síran horečnatý patrí v súčasnosti medzi najvýznamnejšie priemyselné hnojivá obsahujúce horčík. Táto chemická zlúčenina je zároveň efektívnym zdrojom asimilovateľnej síry, ako ďalšieho významného biogénneho prvku.

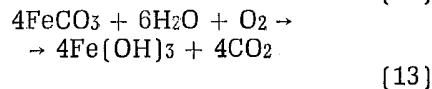
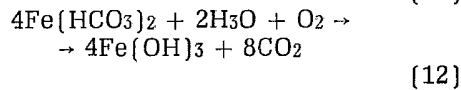
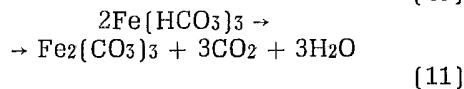
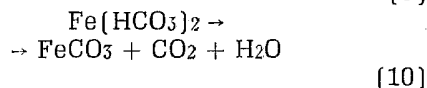
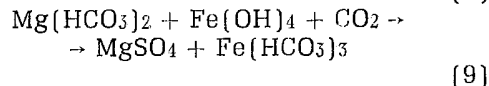
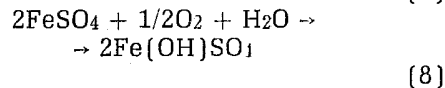
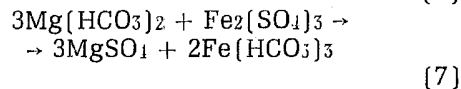
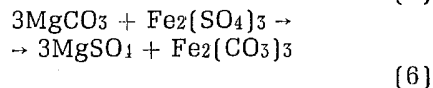
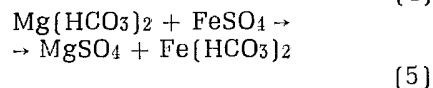
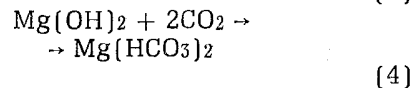
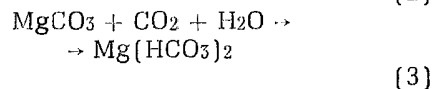
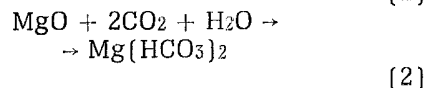
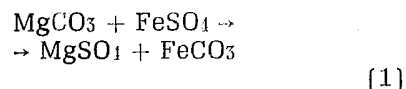
Technický síran horečnatý sa v súčasnosti vyrába predovšetkým frakčnou kryštalizáciou z ťažených zmesných vodorozpustných solí obsahujúcich horčík, frakčnou kryštalizáciou morskej vody a tiež rozkladom tzv. mäkkého páleného magnezitu — kysličníka horečnatého alebo mletého surového magnezitu kyselinou sírovou (čisl. AO č. 200 677). Uvedené spôsoby sú pomerne energeticky náročné a niektoré z nich vyžadujú použitie relatívne drahej a často tiež len obmedzene dostupnej kyseliny sírovej.

Relatívne jednoduchý a najmä z ekonomického a ekologického hľadiska mimoriadne je výhodný spôsob výroby MgSO_4 reakciou horečnatých surovín, bez alebo v prítomnosti oxidu uhličitého so síranom vápenatým.

Na základe výsledkov experimentálnej činnosti sa teraz zistilo, že vodné roztoky obsahujúce síran horečnatý, možno získať tiež iným, z technologického, ekonomického i ekologického hľadiska efektívnejším spôsobom výroby podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že ku konverzii horečnatej suroviny dochádza vo vodnom prostredí pôsobením síranu železa. Horečnatá surovina sa vo forme vodnej suspenzie pred reakciou so síranom železa a/alebo reakčnou zmesou vody, horečnatej suroviny a síranu železa nechá reagovať s oxidom uhličitým a/alebo kyselinou uhličitou. Voľný, resp. fyzikálne viazaný oxid uhličitý a prípadne aj oxid uhličitý odpovedajúci konverzii hydrouhličitanov, nachádzajúcich sa v reakčnom systéme, na uhličitany sa z reakčnej zmesi prípadne odstráni. Reakciou vzniknutý síran horečnatý, obsiahnutý vo forme vodného roztoku, sa z reakčnej zmesi prípadne oddelí, a to voľnou alebo urýchlenu sedimentáciou tuhého podielu (s prídavkom flokulanta), jeho odfiltrovaním či odstredením.

Zistilo sa tiež, že horečnatou surovinou môže byť s výhodou uhličitan horečnatý alebo kalcinovaný uhličitan horečnatý, síranom železa môže byť síran železnatý a/alebo síran železitý a/alebo zásaditý síran železnatý a/alebo zásaditý síran železitý a voľný oxid uhličitý, prípadne aj oxid uhličitý odpovedajúci konverzii hydrouhličitanov na uhličitany sa odstráni s výhodou zahriatím a/alebo prevzdušnením reakčnej zmesi.

Ako už z uvedeného vyplýva, pri značnom zjednodušení možno spôsob výroby MgSO_4 podľa vynálezu znázorniť týmito základnými chemickými rovnicami:



Rovnováha v systéme charakterizovanom prvou rovnicou je z technologického hľadiska len málo zaujímavá, lebo je len málo posunutá na stranu produktov reakcie.

Podstatný posun reakcie z ľavej na pravú stranu bol však pozorovaný v prítomnosti oxidu uhličitého, resp. kyseliny uhličitej, ktorých prítomnosť v sústave významne zvýši rozpustnosť horečnatej reakčnej zložky [rozpustnosť MgCO_3 vo vode pri teplote miestnosti je len $2 \cdot 10^{-3}$ až $2 \cdot 10^{-2}$ %, pričom rozpustnosť $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ vo vode pri 18°C je asi 13 %]. Keďže rozpustnosť uhličitanov i hydrouhličitanov železa za uvedených podmienok je nižšia, pôsobí prítomnosť CO_2 , resp. kyseliny uhličitej v zhode s platnosťou Guldberg-Waageovho zákona účinku hmotností v prospech tvorby FeCO_3 , resp. $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ a $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, resp. $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_3$, čo je spojené so vznikom síranu horečnatého vo vodnom roztoku.

V súlade s podstatnými rozdielmi v rozpustnostiach hydrouhličitanov a uhličitanov, resp. hydroxidov železa dosiahne sa ďalšie prehĺbenie reakcie konverziou hydrouhličitanov obsiahnutých v reakčnej sú-

stave na normálne uhličitany železa (napr. v zmysle reakčných schém 10 a 11), alebo na hydroxid železitý (napr. v súlade s reakciami 12 a 13).

V porovnaní s obvykle využívanými technológiami výroby MgSO_4 má spôsob výroby podľa vynálezu viaceré výhody. Z nich možno zdôrazniť hlavne to, že proces umožňuje neobyčajne efektívne zhodnocovanie síranu železnatého tzv. zelenej skalice ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ktorá vzniká v množstve 2 — 4 t na 1 t titanovej beloby pri rozklade titanovej suroviny (ilmenitu, rutilu), tzv. sulfátovým postupom. Doposiaľ najrozšírenejšou metódou zhodnocovania zelenej skalice je získavanie kyseliny sírovej, pričom je však značná spotreba energie.

Sľubnou metódou zužitkovania $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ je výroba železitých pigmentov za súčasného získavania kyseliny sírovej, čo však vo väčšine prípadov naráža na odbytové možnosti železitých pigmentov. Bol tiež navrhnutý i spôsob výroby síranu amónneho z $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, avšak ani tento spôsob sa v praxi príliš nerozšíril pre jeho ekonomickú nevýhodnosť.

V porovnaní s viacerými dnes používanými spôsobmi zhodnocovania odpadových síranov železa je novovyvinutý proces neporovnateľne výhodnejší z hľadiska svojej celkovej jednoduchosti a hlavne z pohľadu nízkej energetickej náročnosti.

Ako surovina môžu byť použité v hojnom množstve v prírode sa vyskytujúce horečnaté minerály, s výhodou mletý magnezit — MgCO_3 , resp. technický kyslíčnik horečnatý, ktorého zdrojom môžu byť produkty termického spracovania magnezitu tzv. „mäkko“ kalcinovaný magnezit a podobne.

Zdrojom oxidu uhličitého môžu byť odplyny z viacerých procesov anorganickej alebo organickej technológie (výpierky CO_2 v súvislosti s prípravou syntéznej zmesi pri výrobe syntetického amoniaku, dekarbonizačné procesy, niektoré technológie silikátovej chémie, procesy kvasnej chémie a podobne). V súvislosti s procesom výroby síranu horečnatého podľa vynálezu možno ako zdroj CO_2 používať tiež plynné produkty rozmanitých spaľovacích procesov, pri ktorých prebieha horenie za dostatku kyslíka, či vzduchu.

Procesom sa vytvárajú predpoklady pre úplné zhodnotenie oboch základných reakčných zložiek, keďže popri MgSO_4 , ktorý tvorí hlavný reakčný produkt je v súvislosti s výrobou železa plne zhodnotiteľný tiež príslušný uhličitán, resp. hydroxid železa.

Proces výroby síranu horečnatého podľa vynálezu je mimoriadne jednoduchý, nekladie vysoké nároky na strojno-technologické zariadenie ani z hľadiska atypického riešenia jednotlivých aparátov ani z hľadiska koróznej agresivity v procese sa vyskytujúcich zložiek. Technológia neuvažuje s používaním žiadnych horľavých, žieravých ani toxických látok, nekladie mimoriadne požia-

davky na obsluhu a možno ju viesť i nepretržitým spôsobom.

Príklad 1

Do kadičky s miešadlom a kapilárrou na prívod plynného oxidu uhličitého sa predložilo 60 cm^3 destilovanej vody o teplote asi 25 °C a za miešania sa pridalo najprv 4,0 g chemicky čistého kyslíčnika horečnatého a potom postupne 27,8 g kryštalického chemicky čistého síranu železnatého — $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Potom sa do suspenzie za miešania cez kapiláru priviedlo 13,2 g plynného oxidu uhličitého získaného splynnením tuhého CO_2 .

Suspenzia sa sýtla oxidom uhličitým tak dlho, pokiaľ navážka tuhého oxidu vo vývijači (varnej banke objemu 1 liter) sa úplne neodparila (40 minút).

Po ukončení sýtenia oxidom uhličitým sa kadička zahrievala po dobu 30 minút na vodnom kúpeli (90 — 100 °C).

Ďalej sa reakčná zmes rozdelila vakuovou filtráciou cez sklenený filtračný lievnik hustoty S-4. Takto sa získalo 29,4 g vlhkého filtračného koláča béžovo-hnedej farby, a 47,8 g číreho filtrátu bledo zelenej farby.

Komplexometrickou titráciou (po oxidácii Fe^{2+} na Fe^{3+} , maskovaní trietanolamínom a amoniakalizácií čpavkovou vodou) na tymolftalexón z modrého do svetlofialového roztoku sa stanovil obsah horčíka vo vzorke filtrátu.

Obsah síranov vo filtráte sa určil zrážacou titráciou odmerným roztokom BaCl_2 s konduktometrickou indikáciou ekvivalentného bodu.

Výsledky chemického rozboru filtrátu boli takéto:

- obsah horčíka: 2,16 % Mg, t. j. 3,6 % MgO
- obsah celkového železa: 2,16 % Fe
- obsah síranov: 12,0 % SO_4^{2-}

Príklad 2

Pri použití obdobnej aparatury a analógickým postupom ako v predošlom príklade sa urobil pokus s týmito navážkami nasledujúcich surovín:

60,0 g technickej vody

5,0 g kalcinovaného magnezitu obsahujúceho:

- 48,59 % Mg, t. j. 80,6 % MgO
- 1,56 % Ca
- 4,62 % Fe
- 0,03 % Al

31,0 g odpadovej zelenej skalice z výroby titanovej beloby sulfátovým postupom, ktorá podľa výsledku chemického rozboru obsahovala:

- 18,00 % celkového železa
- 16,73 % Fe^{2+}
- 33,98 % SO_4^{2-} a

13,2 g plynného oxidu uhličitého získaného splynnením navážky tuhého CO_2 .

Postupom ako v príklade 1 sa získalo 21,3 gramu vlhkého filtračného koláča a 59,6 g filtrátu. Číry filtrát slabo nazelenalej farby obsahoval:

2,27 % Mg, t. j. 3,76 % MgO
1,95 % Fe.

Obsah horčíka vo vzorke sa stanovil ana-

logicky ako v príklade 1, avšak vzhľadom na prítomnosť vápnika v použitom kalcinovanom magnezite urobila sa korekčná chelatometrická titrácia na vápnik, po maskovaní železa trietanolamínom a po úprave pH titrovaného roztoku prídavkom 15%-ného roztoku KOH na indikátor kalkón, z malino-vo-červeného do jasno modrého sfarbenia roztoku.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby síranu horečnatého z horečnatej suroviny obsahujúcej uhličitanový alebo hydrouhličitanový anión alebo oxid alebo hydroxid horečnatý, vyznačujúci sa tým, že reaguje vo vodnom prostredí so síranom železa, pričom horečnatá surovina sa pred reakciou so síranom železa a/alebo reakčná zmes horečnatej suroviny a síranu železa vo forme vodnej suspenzie nechá reagovať s oxidom uhličitým a/alebo kyselinou uhličitou a voľný oxid uhličitý, prípadne aj množstvo oxidu uhličitého odpovedajúce konverzii hydrouhličitanov na uhličitan, sa z reakčnej zmesi prípadne odstráni.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa

tým, že horečnatou surovinou je uhličitan horečnatý alebo kalcinovaný uhličitan horečnatý.

3. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že síranom železa je síran železnatý a/alebo síran železitý a/alebo zásaditý síran železnatý a/alebo zásaditý síran železitý.

4. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že voľný oxid uhličitý, prípadne aj množstvo oxidu uhličitého odpovedajúce konverzii hydrouhličitanov na uhličitan, sa odstráni zahriatím a/alebo prevzdušením reakčnej zmesi.