

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

231758
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 01 F 5/40

(22) Prihlášené 29 07 81
(21) [PV 5751-81]

(40) Zverejnené 31 12 82

(45) Vydané 15 12 86

(75)
Autor vynálezu

TEREN JÁN ing., MAKSINOVÁ ELENA, HUTÁR EDUARD ing.,
BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy síranu horečnatého

1

2

Vynález sa týka spôsobu prípravy síranu horečnatého z horečnatých surovín obsahujúcich uhličitanový alebo hydrouhličitanový anión alebo kysličník alebo hydroxid horečnatý, ich podvojným rozkladom síranom vápenatým vo vodnom prostredí, pričom horečnatá surovina obsahujúca uhličitanový a/alebo hydrouhličitanový anión a/alebo kysličník a/alebo hydroxid horečnatý sa vo vodnom prostredí podrobí chemickej reakcii so síranom vápenatým za prítomnosti uhličitanu rozpusteného vo vode a reakciou vzniknutý síran horečnatý sa z reakčnej zmesi oddelí vo forme vodného roztoku alebo sa reakčná zmes spracuje na horečnato-vápenaté hnojivo. Ako horečnatú surovinu je možné použiť uhličitan horečnatý alebo kalcinovaný uhličitan horečnatý alebo uhličitan horečnato-vápenatý. Ako uhličitan rozpustný vo vode sa použije niektorý z uhličitanov alkalických kovov a/alebo uhličitan amónny.

Vynález sa týka spôsobu prípravy síranu horečnatého z horečnatých surovín.

Horčík je nevyhnutnou zložkou rastlinného zeleného farbiva — chlorofylu. Vplýva na premiestňovanie živín, predovšetkým fosforu zo starých listov a stoniek do rastúcich orgánov rastlín. Zistil sa tiež priaznivý vplyv na priebeh oxido-redukčných procesov v rastline. Je aktivátorom biochemických reakcií spojených s tvorbou glycidov a s premenou fosforu v rastlinách. Potvrdilo sa tiež, že pri nedostatku horčíka sa v listoch rastlín hromadia monosacharidy. Nateraz medzi najpoužívanejšie priemyselné hnojivá s obsahom horčíka patria Thomasova múčka (asi 7 % MgO), Kamex (asi 3,5 % MgO vo forme $MgSO_4$), Emgekali (asi 5 % MgO vo forme $MgSO_4$), Kieserit (technický $MgSO_4$), dolomitické vápence s obsahom približne 20 % MgO a magnezitový úlet Romag s obsahom 65 % MgO.

Vzhľadom na neustále sa zvyšujúcu spotrebu koncentrovaných fosforečných hnojív vyrábaných najmä na báze kyseliny fosforečnej, stáva sa čoraz naliehavejšou požiadavkou poľnohospodárskej praxe zabezpečovanie asimilovateľnej síry v priemyselných hnojivách. Táto je totiž osobitne významná napríklad pri pestovaní sóje, strukovín, podzemnice olejnej, slnečnice a podobne.

Síran horečnatý — kieserit ($MgSO_4$) patrí v súčasnosti medzi najkoncentrovanejšie a najvýznamnejšie priemyselné hnojivá obsahujúce horčík. Táto chemická zlúčenina je zároveň efektívnym zdrojom asimilovateľnej síry, ako ďalšieho významného biogénneho prvku.

Význam síranu horečnatého pre výživu poľnohospodárskych kultúr osobitne zvyšuje skutočnosť, že horčík obsiahnutý v $MgSO_4$, patrí medzi rastlinné živiny, ktoré sú rastliny schopné veľmi dobre sorbovať aj cez listy. Ako uvádza Jürgens G. [Der Erwerbs-Gärtner č. 17 (26), apríl 1972]; Wittwer S. H. („Foliar Application of Fertilizer“ — Department of Horticulture, Michigan State University, East Lansing, Michigan, USA), a Hudská G. [Agrochémia 16 (5), 144 (1976)] doba polovičnej sorbcie horčíka je 2 až 5 hodín, kým napríklad pre vápnik, zinok a mangán sa uvádza doba 1 až 2 dni a 50 %-ná sorbcia draslíka po jeho foliárnej aplikácii sa dosahuje až za 10 až 24 dní.

Z uvedených dôvodov sa v zahraničí, ale aj u nás vyrába viacero špeciálnych priemyselných hnojív obsahujúcich popri horčíku tiež síru, určených predovšetkým pre mimokoreňovú výživu rastlín.

Zdrojom horčíka v prakticky všetkých priemyselných hnojivách je práve síran horečnatý, resp. síran horečnato-draselný. Tiež sa uvádza použitie vysoko koncentrovaných vodných roztokov síranu horečnatého a močoviny ako roztokových kvapal-

ných N—Mg—S priemyselných hnojív vhodných pre preventívne ale i kuratívne ošetrovanie poľnohospodárskych kultúr.

Technický síran horečnatý — kieserit sa v súčasnosti vyrába predovšetkým frakčnou kryštalizáciou z ťažených zmesných vodorozpustných solí obsahujúcich horčík a síranový anión, frakčnou kryštalizáciou morskej vody a rozkladom tzv. mäkkého páleného magnezitu — kysličníka horečnatého alebo surového magnezitu kyselinou sírovou (čisl. AO č. 200 677).

Vyššie uvedené spôsoby sú pomerne energeticky náročné a niektoré z nich vyžadujú použitie často len obmedzene dostupnej kyseliny sírovej.

Na základe výsledkov experimentálnej činnosti sa zistilo, že nedostatky v súčasnosti používaných spôsobov výroby síranu horečnatého možno odstrániť použitím relatívne jednoduchého a najmä z ekonomického a ekologického hľadiska mimoriadne výhodného spôsobu výroby podvojným rozkladom horečnatých surovín, obsahujúcich uhličitanový alebo hydrouhličitanový anión, alebo kysličník, alebo hydroxid horečnatý, síranom vápenatým — tzv. sádrou vo vodnom prostredí a v prítomnosti kyseliny uhličitej, resp. kysličníka uhličitého.

Teraz sa zistilo, že podvojný rozklad horečnatých surovín sádrou je možné realizovať aj spôsobom prípravy síranu horečnatého z horečnatých surovín obsahujúcich uhličitanový alebo hydrouhličitanový anión alebo kysličník alebo hydroxid horečnatý, ich podvojným rozkladom síranom vápenatým vo vodnom prostredí podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že horečnatá surovina obsahujúca uhličitanový a/alebo hydrouhličitanový anión a/alebo kysličník a/alebo hydroxid horečnatý sa vo vodnom prostredí podrobí chemickej reakcii so síranom vápenatým za prítomnosti uhličitanu rozpusteného vo vode a reakciou vzniknutý síran horečnatý sa z reakčnej zmesi oddelí vo forme vodného roztoku alebo sa reakčná zmes spracuje na horečnato-vápenaté hnojivo.

Ako horečnaté suroviny sa s výhodou použijú uhličitan horečnatý, kalcinované uhličitan horečnatý, alebo uhličitan horečnato-vápenatý, ako uhličitan rozpustný vo vode sa s výhodou použije uhličitan alkalickeho kovu a/alebo uhličitan amónny.

Experimentálne sa dokázalo, že rovnováha v sústave charakterizovanej rovnicou:



je v technologicky zaujímavom rozsahu len málo posunutá na pravú stranu. Podstatný posun reakcie na stranu želaných produktov bol však pozorovaný ak bol v sústave prítomný tiež uhličitan rozpustný vo vode [$KHCO_3$, K_2CO_3 , $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , $(NH_4)HCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$ a pod.] v dôsled-

ku čoho sa zvýšila rozpustnosť horečnatej reakčnej zložky.

V porovnaní s bežne používanými technológiami výroby síranu horečnatého má spôsob výroby podľa vynálezu celý rad významných predností, kam patrí neobyčajne efektívne zhodnotenie síranu vápenatého (sádry), ktorá vzniká ako nepríjemný odpad v rámci viacerých chemických technológií (výroba kyseliny fosforečnej tzv. extrakčnou — mokrou cestou, výroba kyseliny citrónovej a podobne).

Ďalej v porovnaní s celým radom dnes používaných spôsobov na zhodnocovanie odpadovej sádry jej chemickým spracovaním (napr. US. patenty č. 3 582 276 a 3 591 332) je novovyvinutý proces neporovnateľne výhodnejší najmä z energetického hľadiska. Reakcie vedúce ku vzniku MgSO_4 v predmetnom systéme prebiehajú s vysokým výťažkom i bez dodávania energie vo forme tepla z vonku, čo priaznivo ovplyvňuje najmä skutočnosť, že v rozmedzí teplôt zauímanom z technologického hľadiska sa rozpustnosť síranu vápenatého s poklesom teploty zvyšuje (napríklad rozpustnosť $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vo vode pri teplote 100°C je 0,065 gramov/100 g roztoku a pri teplote 20°C je 0,204 g/100 g roztoku).

Ako horečnatá surovina môžu byť použité v hojnom množstve v prírode sa vyskytujúce minerály s výhodou magnezit. Na výrobu možno používať aj technický kysličník horečnatý, ktorého zdrojom môžu byť napríklad produkty termického spracovania magnezitu, tzv. „mäkko“ kalcinovaný magnezit. Vychádzajúc z koloidného charakteru tuhých častíc obsiahnutých v rovnovážnej sústave môžu byť uhličitan vápenatý, ktoré tvoria ich podstatu s výhodou použité na prípravu vysoko stabilných vápenatých suspenzných hnojív. Za určitých okolností, najmä pre hnojenie pôdy horčíkom pri súčasnej potrebe vápnenia, možno reakčnú zmes použiť po úprave jej

fyzikálno-mechanických vlastností (stabilizácii dispergovaných tuhých častíc) priamo ako účinné horečnato-vápenaté hnojivo s obsahom asimilovateľnej síry, obsahujúce prevažnú časť horčíka v rastlinám dobre prístupnej forme. Proces výroby síranu horečnatého za súčasného zhodnocovania síranu vápenatého je mimoriadne jednoduchý, nekladie vysoké nároky na strojno-technologické zariadenie ani z hľadiska jeho atypického riešenia jednotlivých aparátov ani z hľadiska koróznej agresivity jednotlivých v procese sa vyskytujúcich zložiek.

Technológia neuvažuje s používaním žiadnych látok horľavých, žieravých ani toxických, nekladie mimoriadne požiadavky na obsluhu a možno ju kontinualizovať.

Príklady 1—4

Do šiestich Stohmanových baniek o objeme 500 cm^3 sa navážilo po 7 g MgCO_3 (ľahký, práškový čistý), po 14,3 g $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (čistý) a pridalo sa po 87 g prevarenej destilovanej vody laboratórnej teploty (pH 5,5).

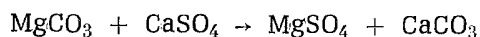
Ďalej sa do prvých dvoch baniek pridalo po 8,32 g čistého KHCO_3 . Do tretej a štvrtej banky sa pridalo po 7,98 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Stohmanove banky s náväzkami zložiek sa po uzatvorení umiestnili vo Wagnerovom rotačnom trepacom stroji. Vzorky č. 1 a 3 sa trepali 2 hodiny, vzorky č. 2 a 4 4 hodiny pri laboratórnej teplote. Suspenziu MgCO_3 a $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v piatej a šiestej Stohmanovej banke bez prídavku uhličitanov rozpustných vo vode sme trepali vo Wagnerovom rotačnom trepacom stroji 2 resp. 4 hodiny.

Po uplynutí predpísanej doby trepania sa reakčná zmes rozdelila odsátím cez filtračný kelímok (S—4).

V získaných filtrátoch sa stanovil obsah horčíka, vápnika a síranov. Výsledky sú súhrnne uvedené v nasledujúcej tabuľke:

Číslo pokusu	Reakčná doba (h)	Pridaný vodorozpustný uhličitan	Analyticky stanovovaná zložka vo filtráte		
			% Mg	% Ca	% SO_4
1	2	KHCO_3	0,63	0,03	4,47
2	4	KHCO_3	0,81	0,03	4,39
3	2	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0,97	0,03	6,27
4	4	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	1,12	0,02	6,77

Výsledky pokusov potvrdili, že v prítomnosti niektorého z vodorozpustných uhličitanov možno chemickú rovnováhu v sústave charakterizovanej schémou:



významne posunúť na stranu reakčných produktov. Výhodnosť spôsobu podľa vy-

nálezu osobitne vyniká ak výsledky dosiahnuté za prídavku KHCO_3 resp. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ porovnáme s výsledkami, ktoré sme dosiahli za použitia MgCO_3 a $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obdobnej kvality a za rovnakých podmienok, avšak bez prídavku uvedených uhličitanov rozpustných vo vode. Výsledky týchto „slepých“ pokusov sú zhrnuté v tabuľke:

Číslo pokusu	Reakčná doba (h)	Analyticky stanovený obsah zložky vo filtráte		
		% Mg	% Ca	% SO ₄
5	2	0,09	0,05	0,38
6	4	0,13	0,05	0,55

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob prípravy síranu horečnatého z horečnatých surovín obsahujúcich uhličitanový alebo hydrouhličitanový anión alebo kyslíčnik alebo hydroxid horečnatý, ich podvojným rozkladom síranom vápenatým vo vodnom prostredí vyznačujúci sa tým, že horečnatá surovina obsahujúca uhličitanový a/alebo hydrouhličitanový anión a/alebo kyslíčnik a/alebo hydroxid horečnatý sa vo vodnom prostredí podrobí chemickej reakcii so síranom vápenatým za prítomnosti uhličitanu rozpusteného vo vode a reakciou vzniknutý síran horečnatý sa z reakčnej

zmesi oddelí vo forme vodného roztoku alebo sa reakčná zmes spracuje na horečnato-vápenaté hnojivo.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ako horečnatá surovina sa použije uhličitan horečnatý, kalcinovaný uhličitan horečnatý alebo uhličitan horečnato-vápenatý.

3. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ako uhličitan rozpustný vo vode sa použije uhličitan alkalického kovu a/alebo uhličitan amónny.