



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 199 133

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 29 03 78
(21) PV 1971-78

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 01 C 1/18

(40) Zveřejněno 17 09 79
(45) Vydáno 30 09 82

(75)
Autor vynálezu **NAJMR STANISLAV ing.,**
JERMAN ZDENĚK ing. CSc. a
KŘIVSKÝ ZDENĚK ing. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob snížení obsahu vápníku a hořčíku v roztoku ledku z nitratové technologie: výroby kysličníku hořečnatého

1

Vynález se týká způsobu snížení obsahu vápníku a hořčíku v roztoku ledku z nitratové technologie kysličníku hořečnatého.

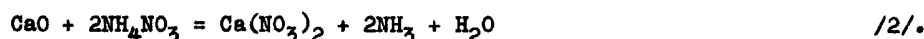
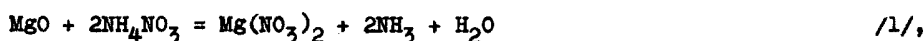
Magnezit je důležitou hořečnatou surovinou, zejména pro výrobu kysličníku hořečnatého a pro přípravu báziických, žáruvzdorných vyzdívek. V přírodě se magnezit nachází ve velkém množství, ale kromě základní složky, uhličitanu hořečnatého, obsahuje značná množství nežádoucích příměsí, zejména sloučenin vápníku, železa, křemíku a hliníku. Kalcinací pak dostaneme kysličník hořečnatý, který v nejlepším případě obsahuje kolem 10 % hmot. nečistot.

V poslední době se nároky na kvalitní, žáruvzdorný materiál zvýšily a za kvalitní se považuje magnezie s obsahem nad 97,5 % hmot. kysličníku hořečnatého. Proto bylo navrženo několik chemických postupů na přepracování magnezitu na velmi čistý kysličník hořečnatý.

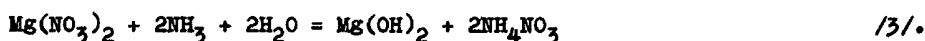
Jedním z reálných postupů výroby velmi čistého kysličníku hořečnatého je nitratový způsob a jeho varianty. Tak podle čs. autorského osvědčení č. 161494 se vychází z kalcinovaného magnezitu, který se šetrně louží v kyselině dusičné. Tím se rozpustí jen hoř-

čík a vápník, zatímco ostatní nečistoty zůstanou v pevné fázi a oddělí se filtrací. Získá se tak velmi čistý roztok dusičnanu hořečnatého, který obsahuje z nečistot jen již vápník ve formě dusičnanu vápenatého.

Podobný roztok dostaneme i podle čs. autorského osvědčení č. 163638, kdy se páleným magnezitem rozkládá roztok dusičnanu amonného podle rovnic:



K oddělení vápníku od hořčíku dojde při srážení vzniklého roztoku dusičnanu hořečnatého a dusičnanu vápenatého amoniakem podle čs. autorského osvědčení č. 164318, kdy se sráží pouze hořčík podle rovnice:

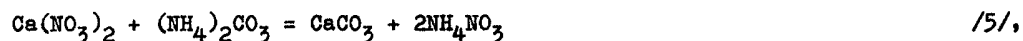
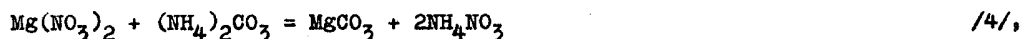


Po odfiltrování hydroxidu hořečnatého zůstane roztok obsahující původní dusičnan vápenatý, reakcí vzniklý dusičnan amonný a zbytky nevysráženého dusičnanu hořečnatého. Tento roztok se po odpaření vody zpracuje na hnojivý ledek a nebo se podle čs. autorského osvědčení č. 163638 vrací zpět k rozkladu páleného magnezitu. V obou případech však přítomnost dusičnanu vápenatého a do určité míry i dusičnanu hořečnatého při zpracování na hnojivo zhoršuje jeho fyzikální vlastnosti, zejména navlhavost.

Jestliže se roztok vrací na rozklad páleným magnezitem, dochází ke zvyšování koncentrace dusičnanu vápenatého v roztoku a proto je nutné část vápníku z roztoku odstraňovat srážením, aby se jeho koncentrace udržovala na určité hodnotě.

Podle čs. autorského osvědčení č. 163638 a 164318 se k odstranění vápníku používá přídavek kyseliny sírové nebo síranu hořečnatého a filtrací se oddělí vzniklá sádra. Tato srážecí reakce však probíhá pomalu a neúplně, takže je spojena se značnými technologickými obtížemi (velké objemy reaktoru, inkrustace sádrovce).

Tyto nevýhody se z velké části odstraní způsobem snížení obsahu vápníku a hořčíku v roztoku ledku z nitrátové technologie výroby kysličníku hořečnatého podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se roztok ledku obsahující 8 až 70 % hmot. dusičnanu amonného, 0,3 až 6 % hmot. dusičnanu hořečnatého, 0,3 až 20 % hmot. dusičnanu vápenatého a popřípadě až 12 % hmot. amoniaku sráží přídavkem uhličitanu amonného nebo amoniaku a kysličníku uhličitého nebo kysličníku uhličitého a amoniakem obsaženým již v roztoku ledku, a to v množstvích odpovídajících 0,3 až 6-násobku stechiometrického obsahu vápníku a hořčíku podle rovnic:

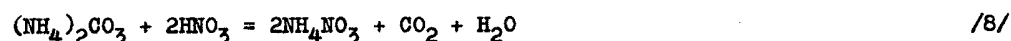


nebo



načež se vzniklá sraženina oddělí od kapalné fáze.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že stupeň vysrážení vápníku a podle potřeby i hořčíku je velmi vysoký, reakce probíhá rychle a vzniklá sraženina má dobré filtrační a sedimentační vlastnosti. Případný přebytek srážedla se dá snadno převést na žádaný dusičnan amonný podle rovnice:



a vzniklý kysličník uhličitý se snadno vypudí zahřátím. Vzniká tak roztok dusičnanu amonného bez nežádoucích příměsí, takže jsou vyloučeny inkrustace a zanášení potrubních tras v důsledku pokračujícího srážení, jako je tomu při srážení síranovými ionty.

Rovněž suroviny potřebné pro srážení vápníku a hořčíku podle vynálezu nečiní problémy. Amoniak i kyselina dusičná jsou obvykle k dispozici, neboť tvoří základ nitrátové technologie výroby kysličníku hořečnatého a kysličník uhličitý je ve většině závodů na výrobu hnojiv odpadním produktem, který se vypouští bez užitku do atmosféry.

Další výhoda spočívá v tom, že při provozování způsobu podle vynálezu lze produkovat velmi žádaný, srážený uhličitán vápenatý, který má použití v papírenském, gumárenském a tukovém průmyslu jako plnivo. Vodorozpustný dusičnan amonný se z uhličitánu vápenatého při filtraci snadno vymyje vodou a příměs uhličitánu hořečnatého není na závadu, neboť z hlediska plniv má stejné vlastnosti jako uhličitán vápenatý.

Experimentálně jsme zjistili, že při srážení způsobem podle předkládaného vynálezu přednostně vzniká uhličitán vápenatý s příměsí uhličitánu hořečnatého a teprve při použití srážedla v nastechiometrickém množství podle rovnice /5/ nebo /7/ se začne vylučovat převážně uhličitán hořečnatý. Je tudíž možné volbou stechiometrického poměru mezi srážedlem a přítomným hořčíkem a vápníkem měnit v dost širokých mezích jednak poměr vápníku a hořčíku ve sraženině, jednak zbytkový obsah vápníku a hořčíku v roztoku. Užitím srážedla v množství pod 0,3 násobek stechiometrii podle rovnic /4/ a /5/ nebo /6/ a /7/ vede k nedostatečnému odvápnění. Použitím více než 6ti násobku potřebného množství srážedla se stupeň vysrážení prakticky nezvyšuje a znamená jen ne hospodárné vynaložení srážedla.

Rovnice /4/ až /7/ vyjadřují jen stechiometrické poměry při srážení. Pevné produkty srážení, tj. uhličitán hořečnatý a uhličitán vápenatý mohou vznikat také v hydratované formě nebo jako podvojně sloučeniny v různém molárním poměru.

Příklad 1

Do míchaného reaktoru bylo předloženo 877 kg roztoku o složení

1,9 % hmot.	$Mg(NO_3)_2$,
3,0 % hmot.	$Ca(NO_3)_2$,
25,3 % hmot.	NH_4NO_3 ,
1,3 % hmot.	NH_3 ,
68,5 % hmot.	H_2O ,

a pak se ke dnu reaktoru přiváděl kysličník uhličitý, kterého se zachytilo 7,4 kg. Vznikla bílá suspenze, která se zfiltrovala na kalolisu. Alkalická reakce filtrátu se otupila přidávkou 54%ní HNO_3 na pH 6,9 a zahřátím k varu se vypudil kysličník uhličitý. Získaný roztok obsahoval

1,7 % hmot.	$Mg(NO_3)_2$,
0,3 % hmot.	$Ca(NO_3)_2$,
30,0 % hmot.	NH_4NO_3 a
68,0 % hmot.	H_2O ,

sraženina se v kalolisu promyla vodou a po usušení se získalo 11,4 kg sraženiny uhličitánů o složení 90 % hmot. $CaCO_3$, 10 % hmot. $MgCO_3$.

Příklad 2

Do míchaného reaktoru bylo předloženo 865 kg roztoku o složení

1,9 % hmot.	$Mg(NO_3)_2$,
3,0 % hmot.	$Ca(NO_3)_2$,
25,6 % hmot.	NH_4NO_3 ,
69,5 % hmot.	H_2O ,

a pak se ke dnu reaktoru zaváděl kysličník uhličitý a plynný amoniak. Kysličníku uhličitého se v roztoku zachytilo 7,5 kg, amoniaku pak 11,5 kg. Vzniklá suspenze, která se svým složením prakticky nelišila od suspenze v příkladu 1 se i stejným způsobem dále zpracovala.

Příklad 3

Do míchaného reaktoru bylo předloženo 877 kg roztoku o složení jako v příkladu 1, načež se přidal vodný roztok uhličitánu amonného o koncentraci 20 % hmot. v množství 80 kg. Vzniklá suspenze se dále zpracovala stejně jako v příkladu 1.

PŘEDMĚT

VYNÁLEZU

Způsob snížení obsahu vápníku a hořčíku v roztoku ledku z nitrátové technologie výroby kysličníku hořečnatého, vyznačený tím, že se roztok ledku obsahující 8 až 70 % hmot. dusičnanu amonného, 0,3 až 6 % hmot. dusičnanu hořečnatého, 0,3 až 20 % hmot. dusičnanu vápenatého a popřípadě až 12 % hmot. amoniaku sráží přidavkem uhličitanu amonného nebo amoniaku a kysličníku uhličitého nebo kysličníku uhličitého a amoniakem obsaženým již v roztoku ledku, a to v množstvích odpovídajících 0,3 až 6-násobku stechiometrického obsahu vápníku a hořčíku, načež se vzniklá sraženina oddělí od kapalné fáze.