

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

**223260**  
(11) (B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 09 06 81  
(21) (PV 4285-31)

(40) Zveřejněno 31 12 82

(45) Vydáno 15 03 86

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 F 5/42

(75)

Autor vynálezu

JERMAN ZDENĚK ing. CSc., NA; MR STANISLAV ing., ŠKRNA STANISLAV  
ing., ÚSTÍ nad Labem

(54) Způsob zpracování siřičitanu hořečnatého

1

2

Účelem vynálezu bylo nalézt metodu čištění siřičitanu hořečnatého. Tohoto cíle se dosáhne tak, že se na siřičitan hořečnatý působí aldehydem, případně také oxidem uhličitým, načež se kapalná a pevná fáze od sebe oddělí a jednotlivě se zpracovává. Vzniklý čistý roztok aldehydbisulfitu hořečnatého lze kalcinací přepracovat na velmi čistý oxid hořečnatý.

Vynález se týká způsobu zpracování siřičitanu hořečnatého na čisté hořečnaté sloučeniny.

Pro výrobu technického oxidu hořečnatého z přírodního nečistého magnezitu byly navrženy chemické způsoby chloridový, karbonátový, nitrátový atd. Chloridový a karbonátový způsob mají omezené možnosti co se týče dosažitelné čistoty produktu, u chloridového způsobu je obtížné dosáhnout obsahu oxidu vápenatého pod 2 %, u karbonátového způsobu se dostává do produktu vedle vápníku též železo, mangan a křemík. Chloridový a karbonátový způsob jsou proto nevhodné pro výrobu chemické magnézie. Nitrátový způsob, který umožňuje výrobu čistého oxidu hořečnatého přes hydroxid hořečnatý vysrážený amoniakem, dává jako vedlejší produkt roztok dusičnanu amonného, vápenatého a hořečnatého. Tento proces lze realizovat jen ve vazbě na výrobu hnojiv, což vytváří organizační a jiné obtíže.

Pro výrobu oxidu hořečnatého je možno také použít siřičitan hořečnatý, jestliže je dostatečně čistý. Nečistoty v siřičitanu hořečnatém mohou pocházet například z použitého přírodního magnezitu nebo to může být elektrárenský popílek zachycený v absorpční suspenzi při odsiřování spalin magnezitovým způsobem. Nečistoty jsou přítomny většinou jako zvláštní pevná fáze, jen malá část nečistot je v krystalové mřížce tri- nebo hexahydrátu siřičitanu hořečnatého.

Velký technický význam by měl účinný způsob čištění tri- a hexahydrátu siřičitanu hořečnatého, který je produktem magnezitového způsobu zachycování oxidu siřičitého z exhalací tepelných elektráren. Dosud známý způsob čištění trihydrátu, založený na jeho rozpouštění v kyselině siřičité, odfiltrování pevných nečistot a neutralizací oxidem hořečnatým, nedává dostatečně čistý produkt. Hexahydrát siřičitanu hořečnatého je možno čistit rekrystalizací, nesmí být ale přítomen trihydrát. Takto čištěný siřičitan má sice malý obsah nečistot, především vápníku, přesto však má vyšší obsah manganu a železa, než je přípustné, například u oxidu hořečnatého používaného v gumárenském průmyslu.

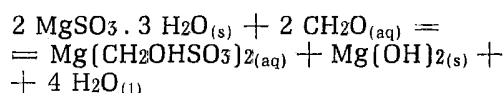
Účinný způsob čištění siřičitanu hořečnatého by měl velký technický význam i pro regenerativní magnezitový odsiřovací způsob, kde se regeneruje oxid hořečnatý kalcinací siřičitanu hořečnatého a regenerovaný oxid hořečnatý se vrací zpět do absorpce oxidu siřičitého. Při účinném čištění siřičitanu hořečnatého, kterého se zatím nedosahuje, by se podstatně snížily ztráty reaktivního oxidu hořečnatého při kalcinaci, vyvolané jeho slučováním s nečistotami obsaženými především v zachyceném popílku.

Výše uvedené nevýhody nemá způsob zpracování siřičitanu hořečnatého na čisté hořečnaté sloučeniny podle vynálezu, jehož

podstata spočívá v tom, že se na siřičitan hořečnatý působí aldehydem a případně též oxidem uhličitým, načež se kapalná a pevná fáze od sebe oddělí a jednotlivě dále zpracovávají. Oxid uhličitý lze do reakční směsi uvádět v průběhu působení aldehydu na siřičitan hořečnatý nebo se oxidem uhličitým působí na produkt reakce siřičitanu hořečnatého s aldehydem, načež se kapalná fáze obsahující vedle aldehydbisulfitu hořečnatého též hydrogenuhličitan hořečnatý oddělí od pevných nečistot. Z roztoků obsahujících aldehydbisulfit hořečnatý a hydrogenuhličitan hořečnatý lze ohřátím vyloučit hydratovaný uhličitán hořečnatý, případně bazický uhličitán hořečnatý, které se oddělí. Oddělené pevné fáze obsahující koncentrované nečistoty lze zpracovat ve vodné suspenzi karbonatů a takto vzniklý roztok hydrogenuhličitanu hořečnatého se oddělí od nečistot. Na siřičitan hořečnatý se působí aldehydem v molárním poměru 0,5 až 1,5 molu aldehydicke skupiny na 1 mol siřičitanu hořečnatého. Aldehydem může být formaldehyd. Na siřičitan hořečnatý se působí oxidem uhličitým v molárním poměru 0,5 až 2 moly oxidu uhličitého na 1 mol siřičitanu hořečnatého.

Způsob podle vynálezu má řadu výhod. Na rozdíl od rozpouštění siřičitanu hořečnatého v kyselině siřičité nedochází k chemickým reakcím s pevnými nečistotami a nejsou korozní problémy. Získaný roztok aldehydbisulfitu hořečnatého je velmi čistý a obsah nečistot v přepočtu na MgO vyhovuje požadavkům na čistý oxid hořečnatý. Důležitou výhodou také je, že při termickém zpracování aldehydbisulfitu hořečnatého je výrazně omezen vznik síranu hořečnatého, ke kterému dochází při termickém rozkladu siřičitanu hořečnatého v důsledku vnitřní redox disproportionace siřičitanového iontu. Velmi výhodné pro tepelný rozklad a následné zpracování oxidu siřičitého je také skutečnost, že na 1 molu oxidu hořečnatého připadá vznik 1,7 až 1,9 molu oxidu siřičitého.

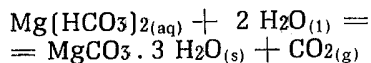
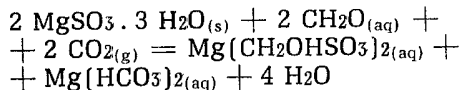
Způsob podle vynálezu využívá především nového poznatku, a to, že aldehydy reagují se siřičitanem hořečnatým za tvorby roztoku s molárním poměrem Mg : S = 1,7 až 1,9 a pevného produktu, který vedle nečistot obsahuje hlavně amorfní hydroxid hořečnatý. Siřičitan hořečnatý reaguje např. s formaldehydem podle rovnice



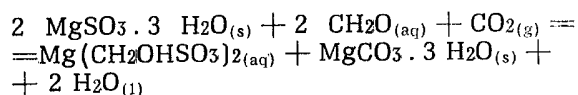
Podobně reaguje i  $\text{MgSO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Nečistoty přecházejí do pevného produktu, kdežto roztok formaldehydbisulfitu hořečnatého je velmi čistý. Tento roztok je možno zahustit až na 7 % hmotnosti Mg v roztoku a pak termicky zpracovat na čistý oxid hořečnatý a oxid siřičitý. Vlivem přítomnosti redukční

složky přímo v molekule je při kalcinaci značně omezena tvorba síranu hořečnatého, který vzniká při rozkladu siřičitanu hořečnatého.

Hydroxid hořečnatý je zásadně možno zpracovat kalcinací na nečistý oxid hořečnatý, avšak jen v tom případě, že vychází siřičitan hořečnatý nebyl silně znečištěn. Takový nečistý oxid hořečnatý by byl použitelný pro výrobu žáruvzdorných materiálů. Výhodnější však je zpracování silně znečištěného hydroxidu hořečnatého karbonací ve vodní suspenzi oxidem uhličitým. Vznikne roztok hydrogenuhličitanu hořečnatého, který se oddělí od většiny nečistot a zpracuje známými způsoby na hydratovaný uhličitan nebo bazický uhličitan hořečnatý. Vzhledem k potížím s oddělováním amorfního hydroxidu hořečnatého od kapalné fáze aldehydbisulfitu hořečnatého, jeví se výhodným působit na reagující směs siřičitanu hořečnatého s aldehydem oxidem uhličitým, čímž se získá roztok obsahující vedle aldehydbisulfitu hořečnatého též hydrogenuhličitan hořečnatý a pevné nečistoty, které se od roztoku oddělí. Takto vzniklý roztok není zcela čistý, protože karbonací se do něj převedla část nečistot. Tyto nečistoty se z roztoku odstraní dekarbonací, při které přejdou do vylučovaného hydratovaného nebo bazického uhličitanu hořečnatého. Probíhající reakce lze při použití formaldehydu popsat například takto:



Proces je také možno vést tak, že do reagující, respektive zreagované směsi siřičitanu hořečnatého a aldehydu přivede jen tolik oxidu uhličitého, kolik právě stačí na tvorbu pevného uhličitanu hořečnatého a roztoku aldehydbisulfitu hořečnatého, pro případ formaldehydu podle rovnice



Roztok aldehydbisulfitu hořečnatého se pak oddělí od uhličitanu hořečnatého, obsahujícího všechny nečistoty. V tomto případě je však ztíženo další čištění uhličitanu, protože karbonatací vodní suspenze nelze dosáhnout vyšší koncentrace hořčíku, než je rovnovážná koncentrace při daném parciálním tlaku  $\text{CO}_2$  a teplotě. Karbonatací je výhodné provádět koncentrovaným oxí-

dem uhličitým, protože pak se může pracovat v uzavřeném okruhu a nevznikají odpaly, které obsahují příměs aldehydu.

Proces je také možno vést tak, že se použije plynný aldehyd a vodní suspenze siřičitanu hořečnatého nebo plynný aldehyd a vodní pára a pevný siřičitan hořečnatý. V tomto případě se zreagovaná směs zpracuje některým z dříve uvedených způsobů, buď po rozmíchání ve vodě, nebo po předchozí karbonatací na uhličitan nebo bazický uhličitan hořečnatý.

Při zahušťování roztoku aldehydbisulfitu hořečnatého je nutno zajistit kondenzaci par a kondenzát vrátet do procesu, protože obsahuje příměs aldehydu.

Z aldehydů je nejvýhodnější formaldehyd, protože má ze všech aldehydů největší účinek na jednotku hmoty a jeho výroba je dobře zvládnuta.

#### Příklad 1

1 kg hexahydrátu siřičitanu hořečnatého byl rozmíchán v 3,5 litrech vody, přidalo se 0,4 litry 40% formaldehydu a do reakční směsi byl uváděn  $\text{CO}_2$  40 minut, až se absorbovalo 0,095 kg  $\text{CO}_2$ . Reakční směs se zfiltrovala a filtrační koláč byl promyt vodou. Obsahoval 0,295 kg trihydrátu uhličitanu hořečnatého, tj. 45 % z původního obsahu hořčíku a byl znečištěn příměsemi obsaženými v původním hexahydrátu. Filtrát se odpařoval až na teplotu varu  $115^\circ\text{C}$ , čímž se získala viskózní kapalina obsahující zbývajících 55 % původního obsahu hořčíku v hexahydrátu.

Filtrační koláč trihydrátu uhličitanu hořečnatého obsahoval 0,0649 % Mn a 0,0345 procent Fe, v přepočtu na  $\text{MgO}$  byl obsah Mn 0,223 % a obsah Fe 0,122 %. Viskózní kapalina vzniklá zahuštěním filtrátu obsahovala 7,14 % Mg,  $< 6 \cdot 10^{-4}$  Mn a  $< 2 \cdot 10^{-3}$  Fe, v přepočtu na  $\text{MgO}$  byl obsah Mn  $< 5 \cdot 10^{-3}$  % a obsah Fe  $< 0,017$  %.

#### Příklad 2

1 kg hexahydrátu siřičitanu hořečnatého byl rozmíchán v 3,5 litrech vody a po přidavku 0,4 l 40% formaldehydu byl za míchání do autoklávu uváděn  $\text{CO}_2$  po dobu 10 minut za tlaku 150 kPa. Všechn hořčík přešel do roztoku. Po odstranění pevné fáze se filtrát ohřál na  $80^\circ\text{C}$ . Vzniklá sraženina uhličitanu hořečnatého se odfiltrovala a promyla vodou. V suchém stavu sraženina obsahovala 29,8 %  $\text{MgO}$ , vázaného  $\text{CO}_2$  bylo 31,3 %. Z celkového obsahu hořčíku v původní surovině obsahovala sraženina 42 %. Zbýlých 58 % hořčíku bylo v filtrátu.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpracování siřičitanu hořečnatého vyznačený tím, že se na siřičitan hořečnatý působí aldehydem a případně též oxidem uhličitým, načež se kapalná a pevná fáze od sebe oddělí a jednotlivě dále zpracovávají.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že v průběhu působení aldehydu na siřičitan hořečnatý se do reakční směsi uvádí oxid uhličitý, načež se kapalná fáze obsahující vedle aldehydbisulfitu hořečnatého též hydrogenuhličitan hořečnatý, oddělí od pevných nečistot.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se na produkt reakce siřičitanu hořečnatého s aldehydem působí oxidem uhličitým a kapalná fáze obsahující vedle aldehydbisulfitu hořečnatého též hydrogenuhličitan hořečnatý se oddělí od pevných nečistot.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že z roztoků obsahujících aldehydbisulfit hořečnatý a hydrogenuhličitan hořeč-

natý se ohřátím vyloučí hydratovaný uhličitan hořečnatý, případně bazický uhličitan hořečnatý, který se oddělí.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že oddělené pevné fáze obsahující nakoncetrované nečistoty se zpracují ve vodné suspenzi karbonatů a takto vzniklý roztok hydrogenuhličitanu hořečnatého se oddělí od nečistot.

6. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že se na siřičitan hořečnatý působí aldehydem v molárním poměru 0,5 až 1,5 moly aldehydicke skupiny na 1 mol siřičitanu hořečnatého.

7. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že aldehydem je formaldehyd.

8. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačený tím, že se na siřičitan hořečnatý působí oxidem uhličitým v molárním poměru 0,5 až 2 moly oxidu uhličitého na 1 mol siřičitanu hořečnatého.