



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

232 216

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 16 08 82
(21) (PV 6019-82)

(51) Int. Cl. C 05 D 5/00

(40) Zverejnené 25 11 83
(45) Vydané 01 03 87

(75)

Autor vynálezu

TEREN JÁN ing.,
HUTÁR EDUARD ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy vodných roztokov alebo suspenzií s horečnatým katiónom

Vynález sa týka spôsobu prípravy vodných roztokov alebo suspenzií s horečnatým katiónom z horečnatých surovín obsahujúcich uhličitanový alebo hydrogenuhličitanový anión alebo oxid alebo hydroxid horečnatý ich podvojným rozkladom síranom vápenatým vo vodnom prostredí. Horečnatá surovina, obsahujúca uhličitanový alebo hydrogenuhličitanový anión, oxid alebo hydroxid horečnatý sa vo vodnom prostredí, bez alebo v prítomnosti oxidu uhličitého, podrobí chemickej reakcii so síranom vápenatým za prítomnosti ďalšej vápenatej zlúčeniny rozpustnej vo vode. Reakciou vzniknutý vodný roztok horečnatých solí sa z reakčnej zmesi oddelí, alebo reakčná zmes sa spracuje na horečnato-vápenaté hnojivo.

Vynález sa týka spôsobu prípravy vodných roztokov alebo suspenzií s horečnatým katiónom.

Horčík je nevyhnutnou zložkou rastlinného zeleného farbiva - chlorofylu. Je aktivátorom biochemických reakcií spojených s tvorbou glycidov a s premenou fosforu v rastlinách. Pri nedostatku horčíka sa v listoch rastlín hromadia monosacharidy.

Nateraz medzi najpoužívannejšie priemyselné hnojivá s obsahom horčíka patria Thomasova múčka /cca 7 % MgO/, Kamex /cca 3,5 % MgO vo forme MgSO_4 /, Emgekali /cca 5 % MgO vo forme MgSO_4 /, Kieserit /technický MgSO_4 /, dolomitické vápence s obsahom približne 20 % MgO a magnezitový úlet Romag s obsahom cca 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 zvýrazňuje skutočnosť, že horčík obsiahnutý v MgSO_4 patrí medzi rastlinné živiny, ktoré sú rastliny schopné veľmi dobre sorbovať aj cez listy. Ako uvádza Jürgens C. /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. Možno uviesť zahraničné prípravky „NUTRI-PLEX 5“, „CLAW-EL-MAGNESIUM“, „MONO-MAG-SULF“, „K-MAG“, „SUL-PO-MAG“ a „WUXAL 1 až 4“.

Z hnojív tohoto typu vyrábaných v ČSSR možno uviesť špeciálne hnojivá typu FYTOVIT, hnojivo FOLIKOMPLEX-MIKRO a univerzálne listové hnojivo VEGAFLOR. Zdrojom horčíka u prakticky všetkých vyššie menovaných priemyselných hnojív je práve síran horečnatý, resp. síran horečnato-draselný. Čsl. AO č. 200 677 a čsl. AO č. 218 087

tiež uvádzajú použitie vysoko koncentrovaných vodných roztokov síranu horečnatého a močoviny ako roztokových kvapalných N-Mg-S priemyselných hnojív vhodných pre preventívne ale i kuratívne ošetrovanie poľnohospodárskych kultúr.

Technický síran horečnatý sa v súčasnosti vyrába predovšetkým frakčnou kryštalizáciou z ťažených zmesných vodorozpusťných solí obsahujúcich horčík a síranový anión, frakčnou kryštalizáciou morskej vody a rozkladom tzv. mätko páleného magnezitu - kysličníka horečnatého alebo surového magnezitu kyselinou sírovou /čsl. 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 /čsl. AO č. 231 458/.

Zistilo sa tiež, že konverziu horečnatých surovín sádrou vo vodnom prostredí možno prehĺbiť, ak podvojný rozklad prebieha v prítomnosti uhličitanu rozpusteného vo vode, pričom ako uhličitan rozpustný vo vode je osobitne výhodné použiť niektorý z uhličitanov alkalických kovov alebo uhličitan amónny /čsl. AO č. 231 458/.

Teraz sa zistilo, že podvojný rozklad horečnatých surovín sadrou je možné realizovať aj modifikovaným spôsobom podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že horečnatá surovina obsahujúca uhličitanový a/alebo hydrogénuhličitanový anión a/alebo oxid a/alebo hydroxid horečnatý sa vo vodnom prostredí, bez alebo v prítomnosti oxidu uhličitého podrobí chemickej reakcii so síranom vápenatým za prítomnosti ďalšej vápenatej zlúčeniny rozpustnej vo vode, pričom reakciou vzniknuté horečnaté soli rozpustné vo vode sa z reakčnej zmesi oddelia, alebo reakčná zmes sa spracuje na horečnato-vápenaté hnojivo.

Zistilo sa tiež, že ako vhodná horečnatá surovina sa môže použiť uhličitan horečnatý, alebo zásaditý uhličitan horečnatý, alebo kalcináciou dekarbonizovaný uhličitan horečnatý, alebo uhličitan horečnato-vápenatý.

Obzvlášť výhodné sa ukázalo používať ako vápenatú zlúčeninu rozpustnú vo vode dusičnan a/alebo chlorid vápenatý.

Experimentálne sa totiž dokázalo, že rovnováha v sústave charakterizovanej ideovou reakčnou schémou :



je len málo posunutá na pravú stranu t.j. na stranu tvorby želaných produktov - síranu horečnatého a uhličitanu vápenatého.

Podstatný posun reakcie v želanom smere bol však pozorovaný v prípade ak sa k študovanému systému : $\text{MgCO}_3 - \text{CaSO}_4$ - voda pridala ešte ďalšia vo vode rozpustná látka obsahujúca vápnik /napr. vápenatá soľ $\text{Ca}/\text{NO}_3/2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a podobne/, pričom dochádza i k priebehu konverzií typu : $\text{MgCO}_3 + \text{Ca}/\text{NO}_3/2 \longrightarrow \text{Mg}/\text{NO}_3/2 + \text{CaCO}_3$
resp. $\text{MgCO}_3 + \text{CaCl}_2 \longrightarrow \text{MgCl}_2 + \text{CaCO}_3$.

V porovnaní s bežne používanými technológiami výroby síranu horečnatého má spôsob výroby podľa vynálezu celý rad výhod, ku ktorým patrí neobyčajne efektívne zhodnotenie síranu vápenatého /sádry/, vznikajúceho 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, 3 591 332 a ďalšie/ 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 zaujímavom 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 $0,065 \text{ g/100g}$ roztoku a pri teplote 20°C je $0,204 \text{ g/100g}$ 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. aktívne - „mäkko“ kalcinovaný magnezit /v ČSSR sa dodáva pod komerčným označením tehliarska resp. oceliarska múčka/.

Spôsob vynálezu umožňuje popri efektívnom zhodnotení sadry tiež využitie niektorých ďalších vápenatých solí, ktoré vznikajú ako vedľajšie výrobky viacerých veľkokapacitných anorganických technológií / $\text{Ca}/\text{NO}_3/2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - vymrazovacia výroba NPK-hnojív; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ resp. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - výroba sódy; výroba trihydrogénfosforečnej kyseliny procesom „IMI“/.

Vychádzajúc z koloidného charakteru tuhých čiastočiek obsiahnutých v rovnovážnej sústave môžu byť uhličitany vápenaté, 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.

Ďalej uvádzané príklady objasňujú, avšak neobmedzujú predmet vynálezu.

Pr í k l a d 1 - 6

232 216

Do šiestich Stohmanových baniek o objeme 500 cm³ sa naväži-
lo po 7,0 g uhličitanu horečnatého, MgCO₃ /ľahký, práškový čistý/,
po 14,3 g síranu vápenatého, CaSO₄.2H₂O /čistý/ a ďalej sa do
všetkých baniek pridalo po 87,0 g prevarenej / na teplotu miest-
nosti vychladnutej/ destilovanej vody /pH 5,5/.

Do tretej a štvrtej banky sa ďalej pridalo po 19,6 g kryšťa-
lického dusičnanu vápenatého, Ca/NO₃/₂ . 4H₂O /čistoty p.a./ a do
piatej a šiestej banky sa pridalo po 12,2 g kryštalického chlori-
du vápenatého, CaCl₂ . 2H₂O /sušený, čistý, práškový/.

Stohmanove banky s vyššie uvedenými návažkami zložiek sa
po dôkladnom uzatvorení umiestnili vo Wagnerovom rotačnom trepacom
stroji. Vzorky 1,3 a 5 sa trepali dve a vzorky 2,4 a 6 štyri hodi-
ny. Po uplynutí uvedenej doby trepania sa reakčná zmes - suspen-
zia rozdelila filtráciou pri zníženom tlaku cez filtračný kelímok
hustoty S-4.

Vo vzorkách takto získaných filtrátov sa stanovil obsah horčíka
a vápnika. Výsledky získané prepočtom základných údajov získaných
metódou odmernej komplexometrickej analýzy sú súhrnne uvedené v ta-
bulke č. 1.

Tabuľka č. 1

Číslo po- kusu resp. vzorky	Pridávaná Ca - soľ	Doba trepania /min./	Obsah stanovovaných zlo- žiek vo filtráte /hmot.%/	
			Mg	Ca
1	-	120	0,087	0,049
2	-	240	0,13	0,049
3	Ca/NO ₃ / ₂ .4H ₂ O	120	1,29	1,15
4	Ca/NO ₃ / ₂ .4H ₂ O	240	1,30	1,15
5	CaCl ₂ . 2H ₂ O	120	1,40	1,18
6	CaCl ₂ . 2H ₂ O	240	1,41	1,23

Na základe experimentálne dosiahnutých výsledkov možno konšta-
tovať, že overované prídavky vodorozpustných vápenatých solí
ovplyvnili v študovanej sústave priebeh konverzie želateľným sme-
rom - t.j. v smere tvorby síranu horečnatého a príslušnej ďalšej
vodorozpustnej horečnatej soli. Prídavok vápnika vo forme CaCl₂ .
. 2H₂O ovplyvnil výťažnosť horčíka /  / výraznejšie než jeho rov-
nako veľký prídavok vo forme Ca/NO₃/₂ . 4H₂O, čo možno posúdiť

i z vypočítaných hodnôt stupňa premeny - výťažnosti horčíka α /:

$$\alpha_{0,120'} = 2,01 \%$$

$$\alpha_{0,240'} = 2,70 \%$$

$$\alpha_{Ca/NO_3/2, 120'} = 45,45 \%$$

$$\alpha_{Ca/NO_3/2, 240'} = 44,85 \%$$

$$\alpha_{CaCl_2, 120'} = 60,47 \%$$

$$\alpha_{CaCl_2, 240'} = 62,21 \%$$

4

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

232 216

- 1/ Spôsob prípravy vodných roztokov alebo suspenzií s horečnatým kationom z horečnatých surovín obsahujúcich uhličitanový alebo hydrogénuhličitanový anión alebo oxid alebo hydroxid horečnatý ich podvojným rozkladom síranom vápenatým vo vodnom prostredí vyznačujúci sa tým, že horečnatá surovina obsahujúca uhličitanový a/alebo hydrogénuhličitanový anión a/alebo oxid a/alebo hydroxid horečnatý sa vo vodnom prostredí, bez alebo v prítomnosti oxidu uhličitého, podrobí chemickej reakcii so síranom vápenatým za prítomnosti ďalšej vápenatej zlúčeniny rozpustnej vo vode, pričom reakciou vzniknutý vodný roztok horečnatých solí sa z reakčnej zmesi oddelí.
- 2/ Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že horečnatou surovinou je uhličitan horečnatý alebo zásaditý uhličitan horečnatý alebo kalcinovaný - dekarbonizovaný uhličitan horečnatý alebo uhličitan horečnato-vápenatý.
- 3/ Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že vápenatou zlúčeninou rozpustnou vo vode je chlorid a/alebo dusičnan vápenatý.