



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

241848

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 01 F 5/42

(22) Přihlášeno 19 11 84

(21) (PV 8842-84)

(40) Zveřejněno 22 08 85

(45) Vydáno 15 09 87

(75)

Autor vynálezu

NAJMR STANISLAV ing., MNÍŠEK pod Brdy;
TKÁČOVÁ KLÁRA RNDr. DrSc., KOŠICE; JERMAN ZDENĚK ing. CSc.,
ÚSTÍ nad Labem; TURČANIOVÁ LUDMILA ing. CSc., KOŠICE

(54) Způsob výroby čistého siřičitanu hořečnatého

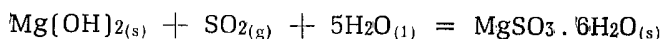
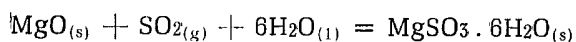
1

2

Úkolem řešení je výroba čistého siřičitanu hořečnatého, při kterém se působí oxidem siřičitým na znečištěnou hořečnatou surovinu. Způsob řeší využití produktu z odsiřování spalín. Na vodnou suspenzi, připravenou z uvedené hořečnaté suroviny a obsahující případně rozpuštěný síran a siřičitan hořečnatý, se působí plynem, obsahujícím oxid siřičitý tak, aby konečná reakční směs měla teplotu nad 40 °C, pH nad 3,5, s výhodou 5,5 až 8,5 a obsah siřičitanu hořečnatého nad 0,7 % hmotnosti, s výhodou 4 až 8 % hmotnosti. Poté se z takto získané reakční směsi oddělí nejpozději před uplynutím tří hodin kapalná fáze od suspendovaných nečistot a tento přesycený roztok siřičitanu hořečnatého se zpracuje na hořečnatou sloučeninu, např. ochlazením se oddělí krystalický siřičitan hořečnatý. Kapalná fáze získaná po oddělení siřičitanu hořečnatého se použije na přípravu vodné suspenze z výchozí znečištěné hořečnaté suroviny.

Vynález se týká způsobu výroby čistého siřičitanu hořečnatého ze znečištěné hořečnaté suroviny.

Siřičitan hořečnatý je látka, která v posledních letech získává na významu. Došlo k tomu zejména v důsledku magnezitové metody odsiřování spalin, kde vzniká jako meziprodukt. Jsou známy jeho výhodné chemické vlastnosti, které ho předurčují jako surovinu pro výrobu ostatních hořečnatých sloučenin. Tak např. se poměrně snadno rozkládá teplem za vzniku MgO a koncentrovaného SO₂, lze ho rozložit minerálními kyselinami a získat tak ostatní hořečnaté soli a rovněž může sloužit jako surovina při výrobě celulózy magnéziumbisulfitovým způsobem. Použití siřičitanu hořečnatého v praxi znesnadňuje skutečnost, že se při výrobě v průmyslovém měřítku získává značně nečistý. Obsahuje totiž nečistoty, pocházející z výchozí hořečnaté suroviny, tj. magnezitu, oxid křemičitý, hlinitý, železitý a vápenatý a v případě získávání odsiřováním spalin obsahuje navíc ještě popílek. Je známo několik postupů čištění surového siřičitanu hořečnatého, ale všech



Surové krystaly MgSO₃ · 6H₂O se pak smísí s vodou a tato suspenze se rychle ohřeje přímým mísením s vodní párou na teplotu blízkou teplotě varu (kolem 100 °C). Vzniklý roztok MgSO₃ se rychle oddělí od nerozpustných nečistot, např. filtrací. Filtrát je velice čistý a krystalizací se získá podle teplotních podmínek zpět MgSO₃ · 6H₂O nebo MgSO₃ · 3H₂O.

Jeho čistota je až 99,9 procent. Výhodou tohoto způsobu je neobvykle vysoká účinnost čištění a aparaturní jednoduchost. Nevýhodou je vysoká spotřeba tepla, resp. vodní páry na ohřev suspenze a rozpuštění krystalů. Nepříjemná je také skutečnost, že se musí vycházet z hexahydrátu siřičitanu hořečnatého, neboť trihydrát přesycený roztok nevytváří. Získání hexahydrátového meziproduktu je vázáno na nízké teploty při jeho vzniku, neboť je stabilní do 42 °C, takže reakční směs je nutno v průběhu rozkladu podle rovnic (1) a (2) chladit a vzápětí opět ohřívat přímou párou při rozpouštění hexahydrátu siřičitanu hořečnatého na přesycený roztok.

Tyto nevýhody odstraňuje způsob výroby čistého siřičitanu hořečnatého, při kterém se působí oxidem siřičitým na hořečnatou surovinu. Jeho podstata spočívá podle vynálezu v tom, že se na vodnou suspenzi, připravenou ze znečištěné hořečnaté suroviny, obsahující případně také rozpuštěný síran hořečnatý a siřičitan hořečnatý, působí plynem obsahujícím oxid siřičitý tak, aby konečná reakční směs měla teplotu

ny využívají v zásadě dvou principů. Starší postupy převádějí velmi málo rozpustný (krystalický siřičitan hořečnatý MgSO₃ · xH₂O [(x = 3 nebo 6)] uváděním oxidu siřičitého na dobře rozpustný hydrogen siřičitan hořečnatý a nerozpustné nečistoty se oddělí filtrací. Takto však nelze oddělit železo, které je nejzávažnější nečistotou, neboť hydrogen siřičitan železnatý je rovněž velmi dobře rozpustný. Další nevýhodou je pracnost a nákladnost, neboť k přípravě roztoku Mg(HSO₃)₂ je nutný plyn s vysokým obsahem SO₂ a na zpětné získání MgSO₃ · xH₂O se spotřebuje velké množství čistého oxidu hořečnatého. Novější postup, který byl navržen v posledních letech, využívá zjištění, že jeden z hydrátů MgSO₃, a sice MgSO₃ · 6H₂O, je schopen za určitých podmínek poskytnout poměrně koncentrovaný metastabilní roztok (kolem 8 % hmotnosti) MgSO₃. Postupuje se tak, že se nejprve připraví suspenze surových krystalů MgSO₃ · 6H₂O, a to působením oxidu siřičitého na hořečnatou surovinu podle jedné nebo obou následujících rovnic:

(1)

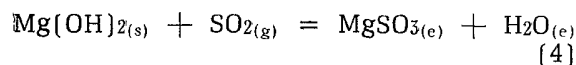
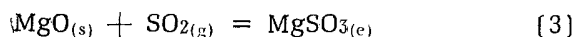
(2)

nad 40 °C, pH nad 3,5, s výhodou 5,5 až 8,5 a obsah siřičitanu hořečnatého nad 0,7 % hmotnosti, s výhodou 4 až 8 % hmotnosti, načež se z takto získané reakční směsi oddělí nejpozději před uplynutím tří hodin kapalná fáze od suspendovaných nečistot a tento přesycený roztok siřičitanu hořečnatého se zpracuje na hořečnatou sloučeninu, např. ochlazením se oddělí krystalický siřičitan hořečnatý. Rovněž podle vynálezu se kapalná fáze, získaná po oddělení siřičitanu hořečnatého, použije na přípravu vodné suspenze z výchozí znečištěné hořečnaté suroviny.

Způsob výroby čistého siřičitanu hořečnatého podle vynálezu je mnohem jednodušší než dosavadní známé způsoby a snižuje spotřebu páry na přímý ohřev tím, že se přesyceného roztoku siřičitanu hořečnatého dosáhne již pouhou chemickou reakcí mezi oxidem siřičitým a výchozí hořečnatou surovinou. V jiném provedení vynálezu se dá využít tepla odpadních plynů obsahujících oxid siřičitý k ohřevu reakční směsi na požadovanou teplotu nad 40 °C. Např. při odsiřování spalin z tepelných elektráren, které mívají teplotu 170 až 200 stupňů Celsia, postačuje jejich zbytkové teplo k ohřátí reakční směsi až na teplotu kolem 70 °C. Způsob podle vynálezu rovněž otvírá možnosti pro využití produktu odsíření v chemickém průmyslu a je zdrojem velice čisté, snadno dále přepracovatelné hořečnaté sloučeniny. Má výhodné použití při výrobě celulózy magnéziumbisulfitovou

technologí a při odsiřování spalin magnetickým způsobem. Vytvářejí se předpoklady i pro vzájemně výhodnou vazbu těchto dvou dosud vzdálených činností. Siřičitan hořečnatý z odsiřování spalin se způsobem podle vynálezu vyčistí natolik, že je použitelný pro přípravu varné kyseliny. Celulózka tak nahradí dosud používaný čistý MgO a do značné míry se sníží spotřeba elementární síry.

Uvedené pH reakční směsi nad 3,5 je požadováno z toho důvodu, aby se omezila, nejlépe vyloučila existence bisulfitového iontu, který jednak zvyšuje rozpustnost nečistot, zejména železa, a tím zhoršuje výsledný efekt čištění způsobem podle vynálezu a jednak zhoršuje stupeň využití SO₂, případně stupeň odsiřování odpadních plynů. Při pH nad 5,5 není již bisulfitový iont v reakční směsi přítomen. Avšak vést proces na pH nad 8,5 není již z hlediska využití SO₂ účelné a navíc prudce klesá využití druhé reakční složky, tj. hořečnaté suroviny. Požadovaný přesycený roztok siřičitanu hořečnatého v konečné reakční směsi vznikne tak, že se proudy, obsahující hlavní reakční komponenty, tj. plyny s obsahem SO₂ a vodná suspenze s obsahem hořečnaté suroviny, mísí přibližně ve stechiometrickém poměru, který je dán rovnicemi (3) a (4).



Mísení je výhodné provádět kontinuálně. Přeměna hlavních reakčních komponent, pokud je hořečnatá surovina jemně mletá a dostatečně reaktivní, proběhne podle rovnic (3) a (4) velmi rychle a s vysokým výtěžkem kolem 90 %. Koncentrace siřičitanu hořečnatého v konečné reakční směsi požadované podle vynálezu nad 0,7 % hmotnosti, se snadno upravuje množstvím vody, použité na přípravu suspenze hořečnaté suroviny a případně množstvím horké vody, nejlépe páry, použitým k ohřevu reakční směsi. Pracovat s koncentrací pod 0,7 % hmotnosti siřičitanu hořečnatého v konečné reakční směsi je neúčelné, neboť pak jsou v oběhu značné objemy reakčních komponent a výtěžek v případě výroby čistého krystalického siřičitanu hořečnatého je nízký. Z těchto hledisek je optimální koncentrace 4 až 8 % hmotnosti siřičitanu hořečnatého. Důležitou podmínkou způsobu podle vynálezu je rychlé oddělení metastabilního roz-

toku siřičitanu hořečnatého, vzniklého chemickou reakcí, od nečistot nerozpustných ve vodě. Tuto dobu určuje koncentrace siřičitanu hořečnatého v konečné reakční směsi. Při 0,7 % hmotnosti siřičitanu hořečnatého je tato doba až 3 hodiny, při 5 % hmotnosti se pohybuje kolem 30 minut a nad 8 % hmotnosti již je existence přesyceného roztoku tak krátká, že oddělení nečistot je ztížené, až prakticky nemožné.

Při zpracování přesyceného roztoku siřičitanu hořečnatého na krystalický siřičitan hořečnatý, případně na jinou hořečnatou sloučeninu způsobu, podle vynálezu, vzniká jako vedlejší produkt zředěný roztok siřičitanu hořečnatého. Je výhodné vrátit ho do procesu na přípravu výchozí vodné suspenze hořečnaté suroviny. Vyřeší se otázka odpadních vod a stoupne výtěžnost produktu.

Příklad 1

Do míchaného reaktoru bylo předloženo 100 l 20% roztoku síranu hořečnatého o teplotě 40 °C a přidán jemně mletý pálený magnetit o zrnitosti 100 % zrna pod 0,2 mm v množství 2 kg o hmotnostním složení: MgO 72,5 %, CaO 2,7 %, SiO₂ 1,4 %, FeO 6,5 %, ztráta žháním 15. Suspenze měla pH 9,5. Z tlakové láhve se za míchání uváděl oxid siřičitý po dobu 30 min, kdy pH kleslo na 6. Celkem se spotřebovalo 1,8 kg SO₂ a reakční směs dosáhla 63 °C. Pak se během 10 min reakční směs zfiltrovala na nuči a filtrát se ochladil na 20 °C. Vykrytalovaný hexahydrát siřičitanu hořečnatého byl od matečného roztoku oddělen na odstředivce a promyt studenou vodou. Získalo se 3,7 kg vlhkého čistého hexahydrátu s obsahem 99,5 % hmotnosti MgSO₃·6H₂O.

Příklad 2

Do reaktoru bylo předloženo 50 l vody o teplotě 50 °C a byly přidány 2 kg páleného magnetitu mletého pod 0,2 mm. Z tlakové láhve se za míchání uváděl oxid siřičitý 25 min, kdy pH kleslo na 6,4. Celkem se spotřebovalo 1,7 kg SO₂. Pak se reakční směs zfiltrovala na nuči, čímž se oddělily nečistoty a filtrát, přesycený roztok siřičitanu hořečnatého, se ochladil na 25 °C. Vykrytalovaný hexahydrát siřičitanu hořečnatého byl od matečného roztoku oddělen na odstředivce. Získalo se 5 kg vlhkého čistého hexahydrátu s obsahem 99,5 % hmotnosti MgSO₃·6H₂O.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby čistého siřičitanu hořečnatého, při kterém se působí oxidem siřičitým na hořečnatou surovinu, vyznačující se tím, že se na vodnou suspenzi, připravenou ze znečištěné hořečnaté suroviny obsahující případně rozpuštěný síran a siřičitan hořečnatý, působí plynem obsahujícím oxid siřičitý tak, aby konečná reakční směs měla teplotu nad 40 °C, pH nad 3,5, s výhodou 5,5 až 8,5, a obsah siřičitanu hořečnatého nad 0,7 % hmotnosti, s výhodou 4 až 8 % hmotnosti, načech se z takto zís-

kané reakční směsi oddělí nejpozději před uplynutím tří hodin kapalná fáze od suspendovaných nečistot a tento přesycený roztok siřičitanu hořečnatého se zpracuje na hořečnatou sloučeninu, např. ochlazením se oddělí krystalický siřičitan hořečnatý.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že kapalná fáze získaná po oddělení siřičitanu hořečnatého se použije na přípravu vodné suspenze z výchozí znečištěné hořečnaté suroviny.