



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209 952

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 10 12 79
(21) PV 6754-79

(51) Int. Cl.³ C 01 F 5/42

(40) Zveřejněno 27 02 81
(45) Vydáno 31 08 82

(75)
Autor vynálezu JERMAN ZDENĚK ing. CSc.,
NAJMR STANISLAV ing., ÚSTÍ NAD LABEM a
ENDERŠT VÁCLAV ing., BRATISLAVA

(54) Způsob čištění surového siřičitanu hořečnatého

Účelem vynálezu bylo nalézt způsob čištění pevného hexahydrátu siřičitanu hořečnatého. Tohoto cíle se dosáhne tak, že se surový hexahydrát siřičitanu hořečnatého louží méně než 1 hodinu při teplotě 60 až 200 °C. Po oddělení pevné fáze se vodná fáze přepracuje na čistý produkt, tj. podle podmínek na pevný tri- nebo hexahydrát siřičitanu hořečnatého, na varnou kyselinu, síran hořečnatý či kysličník hořečnatý. Způsobu podle vynálezu je možno kromě účelové přípravy čistého siřičitanu hořečnatého pro celulozky využívat při zachycování oxidu siřičitého z exhalací různých výroben, resp. k přípravě nejčistějších čistých sloučenin hořčíku.

Vynález se týká způsobu čištění surového siřičitanu hořečnatého.

Siřičitan hořečnatý, trihydrát nebo hexahydrát není dosud běžným obchodním výrobkem, protože tam, kde se používá kombinace siřičitanových a hořečnatých iontů, jako je např. výroba celulozy, se připravují přímo roztoky kyselého siřičitanu a to z oxidu nebo hydroxidu hořečnatého a z oxidu siřičitého. Aby se touto metodou připravil siřičitan hořečnatý dostatečně čistý, je nutno vycházet z čistých prvotních surovin. Izolace čistého siřičitanu hořečnatého ze směsi produktů reakce oxidu siřičitého s nečistým, např. páleným přírodním magnezitem se nepodařila ani při použití přebytku oxidu siřičitého, protože zároveň dochází i k rozpouštění nečistot. Z těchto důvodů proto zatím nelze pro nahražování ztrát hořčíku a síry při výrobě celulozy používat pevný tri- nebo hexahydrát siřičitanu hořečnatého.

Surový siřičitan hořečnatý vzniká například při magnezitovém odsiřovacím způsobu, při kterém se oxid siřičitý absorbuje ve vodné suspenzi páleného magnezitu a směs siřičitanu hořečnatého s hlušinou se kalcinuje na nečistý oxid hořečnatý, který se vrací do absorpce, a na oxid siřičitý, který se dále zpracovává. Náklady na zachycování oxidu siřičitého by se snížily, kdyby bylo možno ze zreagované směsi izolovat čistý siřičitan hořečnatý a jeho kalcinací vyrábět surovinu pro výrobu kvalitních žáruvzdorných materiálů nebo pro výrobu stavebnin na bázi zásaditého síranu a chloridu hořečnatého. Dostatečně čistý siřičitan hořečnatý by byl také vhodnou surovinou pro výrobu celulozy.

Izolaci siřičitanu hořečnatého ze směsi s jinými látkami ztěžuje jeho malá rovnovážná rozpustnost ve vodě.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob čištění surového siřičitanu hořečnatého podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se surový hexahydrát siřičitanu hořečnatého po dobu kratší než 1 hodina louží při teplotě 60 až 200 °C, pevná fáze se oddělí a vodná fáze se dále případně zpracuje na pevný tri- nebo hexahydrát siřičitanu hořečnatého, varnou kyselinu, síran hořečnatý či kysličník hořečnatý. Loužení lze provést roztokem siřičitanu a/nebo síranu hořečnatého. Při loužení surového hexahydrátu siřičitanu hořečnatého vodou nebo roztokem siřičitanu a/nebo síranu hořečnatého je hmotnostní poměr vody k hexahydrátu siřičitanu hořečnatého 2 až 30, s výhodou 4 až 8. Loužení lze provést při teplotě 80 až 120 °C a případně v době kratší 5 minut. Zpracování vodné fáze po loužení hexahydrátu siřičitanu hořečnatého za vzniku pevného hexahydrátu se provede ochlazením vodné fáze na teplotu pod 60 °C. Přepřacování vodné fáze po loužení na trihydrát siřičitanu hořečnatého se provede udržováním vodné fáze na teplotě 60 až 120 °C. Vodnou fázi po loužení s případně vyloučenými krystaly siřičitanu hořečnatého lze převést přidávkou oxidu siřičitého, plynného nebo v roztoku, na roztok hydrogensiřičitanu hořečnatého či varnou kyselinu.

Způsob podle vynálezu je založen na schopnosti hexahydrátu siřičitanu hořečnatého tvořit metastabilní, tj. z hlediska rovnováhy přesycené roztoky. Je možno takto dosáhnouti deset i vícekrát větší koncentrace siřičitanu hořečnatého než odpovídá rovnovážné koncentraci. Siřičitan hořečnatý lze tedy z jeho směsi s nečistotami vyluhovat tak, že vznikne roztok mající koncentraci i čistotu vhodnou pro přípravu hořečnatých sloučenin. Nutnou podmínkou je, aby rozpouštěný siřičitan hořečnatý byl pouze hexahydrát bez příměsí trihydrátu.

Způsob čištění surového siřičitanu hořečnatého podle vynálezu je výhodný tím, že umožňuje výrobu čistého siřičitanu hořečnatého z nečistých surovin a to jak z hlediska hořečnaté suroviny, tak i z hlediska oxidu siřičitého. Jediným odpadem jsou kaly obsahující nezreagované podíly a málo rozpustné siřičitany a sírany, které z hlediska ochrany životního prostředí nemohou vyvolat vážné problémy.

Asi nejvhodnější surovinou pro přípravu surového siřičitanu hořečnatého je pálený magnezit, který má být tzv. měkce vypálen, aby byl reaktivní a mletý na zrno pod 0,2 mm, aby suspenze páleného magnezitu dobře absorbovala oxid siřičitý. Pokud má pálený magnezit malou reaktivnost, stává se při velké rychlosti sycení oxidem siřičitým, že brzy po začátku absorpce klesne pH suspenze třeba i pod pH 4 a později zase vyroste. Tento stav není žádoucí, protože do roztoku přechází větší množství nečistot. Rovněž tak není příznivé pokud pH suspenze při absorpci je nad 7 - dochází snadněji k oxidaci siřičitanového iontu.

Roztoky mohou cirkulovat. Například působí-li se na suspenzi páleného magnezitu oxidem siřičitým, vzniká pevná fáze obsahující vedle siřičitanu hořečnatého další příměsi a podíly. Jestliže se pevné fáze oddělí, pak se oddělené kapalně fáze používá k přípravě čerstvé suspenze páleného magnezitu. V takovém případě se oddělené tuhé fáze v dalším louží za horka vodou nebo matečným roztokem po krystalizaci hexahydrátu siřičitanu hořečnatého nebo trihydrátu siřičitanu hořečnatého.

Loužení surového hexahydrátu siřičitanu hořečnatého lze provést například vodou, s výhodou o teplotě nad 100 °C za zvýšeného tlaku, roztokem siřičitanu a/nebo síranu hořečnatého atd. Loužení za předepsané teploty se musí hlavně provést rychle. Ihned po vyluhování se filtrací či jiným pochodem oddělí nevyloučený podíl - kal. Vzniklý filtrát je pak možno dále zpracovat krystalizací na hexahydrát ochlazením nebo na trihydrát očkovaním a udržováním na teplotě blízké teplotě varu, sycením oxidem siřičitým převést na hydrogensiřičitan hořečnatý, případně zpracovat na další hořečnaté sloučeniny.

Při přípravě surového hexahydrátu absorpcí nesmí vznikat trihydrát siřičitanu hořečnatého. Naprostou jistotu, že nevznikne žádný trihydrát máme, jestliže teplota suspenze při absorpci oxidu siřičitého nepřevyší 40 °C. Ve skutečnosti lze pracovat i s vyšší

teplotou, absorpce však musí být ukončena tím rychleji, čím vyšší je teplota. Za maximální teplotu lze považovat 85 °C.

Pokud je přítomna příměs trihydrátu, je nutno ji předem převést na hexahydrát, např. tak, že se na její vodní suspenzi působí oxidem siřičitým, až se siřičitan hořečnatý rozpustí, a po ochlazení pod 40 °C se přidavkem potřebného množství páleného magnezitu převede kyselý siřičitan na krystalický hexahydrát siřičitanu hořečnatého.

Hexahydrát i trihydrát siřičitanu hořečnatého vytvářejí tvrdé krusty na stěnách nádob a potrubí, hexahydrát při chlazení a trihydrát při ohřevu stěn. Hexahydrát se uvolní horkou vodou, trihydrát lze uvolnit mechanicky nebo rozpouštěním v kyselině siřičité. Stěny nádob a potrubí by měly být hladké, nejlépe opatřené povlakem z teflonu.

Způsob podle vynálezu umožňuje výrobu varné kyseliny pro výrobu celulozy i výrobu čistého roztoku hydrogensiřičitanu hořečnatého z nečistého páleného magnezitu, přičemž veškeré tuhé odpady nevyvolávají vážné problémy z hlediska životního prostředí.

Způsob podle vynálezu umožňuje při výrobě celulozy vyrábět oxid hořečnatý tak, že se do procesu regenerace, resp. přípravy čerstvé varné kyseliny vrací pouze oxid siřičitý, kdežto popel po spálení sulfitového louhu lze promýt vodou, čímž vznikne technický oxid hořečnatý s čistotou vhodnou pro žáruvzdorné materiály. Spalování hořečnatého sulfitového louhu za účelem přípravy technického oxidu hořečnatého je výhodnější než kalcinace samotného siřičitanu hořečnatého, kdy je nutný přídavek redukovadla. Způsobu podle vynálezu lze přednostně využít při úplném regenerativním procesu s opakovanou výrobou roztoku hydrogensiřičitanu hořečnatého z produktů vznikajících při spalování hořečnatého sulfitového louhu s pouhým doplňováním ztrát hořčíku a síry.

Způsob podle vynálezu je možno kromě účelové přípravy čistého siřičitanu hořečnatého pro celulozky využívat při zachycování oxidu siřičitého z exhalací různých výroben jako například z hutních závodů a elektráren a postupu využít k přípravě nejrůznějších sloučenin hořčíku jako je pevný tri- a hexahydrát siřičitanu hořečnatého, síran hořečnatý, kysličník hořečnatý atd.

Příklad 1

7,2 kg páleného magnezitu, který obsahoval 71,6 % MgO, 14,8 % CaO a 8,8 % Al_2O_3 + Fe_2O_3 bylo rozmícháno v 90 l vody při 20 °C a za míchání se uváděl SO_2 4 hodiny. Konečné pH suspenze bylo 6. Nejvyšší teplota během absorpce byla 51 °C, konečná teplota 30 °C. Po zfiltrování suspenze se získalo 25,6 kg vlhkého meziprojektu a 77,5 l filtrátu. Vlhký meziprojekt se rozmíchal v 95 l vroucí vody a po 90 s míchání byla směs zfiltrována a filtrační koláč byl navíc promyt vodou. Vlhkého odfiltrovaného kalu bylo

6,65 kg a obsahoval 7,2 % MgO. Z filtrátu vykristalovalo do druhého dne 13,5 kg $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ s 9 % vlhkostí, který obsahoval 17,29 % MgO, 0,13 % CaO a 0,013 % Fe. Výtěžek Mg byl 90,7 %.

Příklad 2

6,4 kg páleného magnezitu, obsahujícího 82,6 % MgO, 7,7 % CaO a 7,9 % $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ bylo rozmícháno v 90 l vody při 27 °C a za míchání byl 90 minut uváděn SO_2 . Během absorpce byla nejvyšší teplota 62 °C, konečná 48 °C. Směs byla zfiltrována, získalo se 30 kg vlhkého meziproduktu a 72 l filtrátu. Vlhký meziprodukt byl rozmíchán v 92 l vroucí vody, směs míchána 1,5 minuty a zfiltrována. Získalo se 7,2 kg vlhkého kalu, který obsahoval 12,9 % MgO, 6,8 % MgO bylo ve vodorozpustné formě. Filtrát z rozpouštění horkou vodou byl ohříván 1 hodinu na 100 °C, vykrytalovaný trihydrát byl odfiltrován. Získalo se 13 kg vlhkých krystalů $\text{MgSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 75,5 l filtrátu. Vlhký produkt obsahoval 18,76 % MgO a 0,03 % CaO. Výtěžek MgO byl 82,4 %.

Příklad 3

7,2 kg páleného magnezitu, který obsahoval 71,6 % MgO, 14,8 % CaO a 8,8 % R_2O_3 bylo rozmícháno v 90 l vody při 20 °C a za míchání se uváděl SO_2 . Konečné pH suspenze bylo 6. Nejvyšší teplota během absorpce byla 51 °C, konečná 30 °C. Filtrováním této suspenze se získalo 25,6 kg vlhkého meziproduktu a 77,5 l filtrátu. Vlhký meziprodukt se rozmíchal v 95 l vroucí vody a po 90 s míchání byla směs filtrována. Získalo se 6,65 kg vlhkého kalu s obsahem MgO 7,2 % a 115 kg filtrátu, z kterého počaly vypadávat krystaly. Uváděním spalín síry s obsahem SO_2 8 % se roztok vyčeřil. Spaliny se uváděly tak dlouho až pH kleslo na hodnotu 3,8. Analytickým rozbořením se zjistilo, že takto připravený roztok obsahoval 9 % celk. SO_2 a 4 % MgO. Toto složení odpovídá varné kyselině pro výrobu celulozy magneziumbisulfitovým způsobem.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob čištění surového siřičitanu hořečnatého vyznačený tím, že se surový hexahydrát siřičitanu hořečnatého po dobu kratší než 1 hodina louží při teplotě 60 až 200 °C, pevná fáze se oddělí a vodná fáze se případně zpracuje na pevný tri- nebo hexahydrát siřičitanu hořečnatého, na varnou kyselinu, síran hořečnatý či kysličník hořečnatý.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že loužení se provádí roztokem siřičitanu a/nebo síranu hořečnatého.
3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že při loužení surového hexahydrátu siřičitanu hořečnatého vodou nebo roztokem siřičitanu a/nebo síranu hořečnatého je hmotnostní poměr vody k hexahydrátu siřičitanu hořečnatého 2 až 30, s výhodou 4 až 8.

4. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se loužení provádí při teplotě 80 až 120 °C.
5. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že loužení se provede v době kratší 5 minut.
6. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se vodná fáze po loužení zpracuje na hexahydrát siřičitanu hořečnatého ochlazením vodné fáze na teplotu pod 60 °C.
7. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se vodná fáze po loužení zpracuje na trihydrát siřičitanu hořečnatého udržováním vodné fáze na teplotě 60 až 120 °C.
8. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že po loužení se vodná fáze s případně vyloučenými krystaly siřičitanu hořečnatého převede přidavkem oxidu siřičitého plynného nebo v roztoku na roztok hydrogensiřičitanu hořečnatého či varnou kyselinu.