



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

217690

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 05 03 81

(21) (PV 1582-81)

(40) Zverejnené 30 04 82

(45) Vydané 16 07 84

(51) Int. Cl.³

C 01 F 5/40

(75)

Autor vynálezu

TERÉN JÁN ing., LŮČANSKÝ DUŠAN ing., LIPTÁKOVÁ VERONIKA
ing., JUHÁS MILAN ing., NÁDVORNÍK ROBERT ing., CSc., HUTÁR
EDUARD ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby síranu horečnatého

Výroba síranu horečnatého z horečnatých surovín obsahujúcich uhličitanový, alebo hydrouhličitanový anión, alebo kysličník alebo hydroxid horečnatý tým spôsobom, že už uvedené horečnaté suroviny s výhodou uhličitan horečnatý — magnezit, alebo kalcinovaný uhličitan horečnatý, alebo uhličitan horečnatý-vápenatý — dolomit, sa vo vodnom prostredí podrobí chemickej reakcii so síranom vápenatým. Používaná horečnatá surovina pred jej reakciou so síranom vápenatým a/alebo reakčná zmes horečnatej suroviny so síranom vápenatým vo forme vodnej suspenzie sa podrobí reakcii s kysličníkom uhličitým a/alebo s kyselinou uhličitou. Voľný kysličník uhličitý a prípadne aj množstvo kysličníka uhličitého odpovedajúce konverzii hydrouhličitanov na normálne uhličitan sa z reakčnej zmesi prípadne v ďalšom stupni výrobného procesu odstráni, s výhodou zahriatím a/alebo prevzdušnením reakčnej zmesi. Reakciou vzniknutý síran horečnatý sa z reakčnej zmesi prípadne ďalej oddelí vo forme vodného roztoku, s výhodou sedimentáciou, filtráciou alebo odstredením, alebo reakčná zmes sa spracuje na horečnato-vápenaté suspenzné hnojivo.

Vynález sa týka spôsobu výroby síranu horečnatého z horečnatých surovín obsahujúcich uhličitanový alebo hydrouhličitanový anión.

Horčík je nevyhnutnou zložkou rastlinného zeleného farbiva — chlorofylu. Vplýva na premiestňovanie živín, predovšetkým fosforu zo starých listov a stoniek do rastúcich orgánov rastlín. Zistil sa tiež jeho priaznivý vplyv na priebeh oxido-redukčných procesov v rastline. Je aktivátorom biochemických reakcií spojených s tvorbou glycidov a s premenou fosforu v rastlinách. Potvrdilo sa tiež, že pri nedostatku horčíka sa v listoch rastlín hromadia monosacharidy.

Nateraz medzi najpoužívanjšie priemyselné hnojivá s obsahom horčíka patria napríklad: Thomasova múčka (7 % MgO); Kamex (3,5 % MgO vo forme MgSO_4); Emgekali (5 % MgO vo forme MgSO_4); Kieserit (technický MgSO_4); dolomitické vápence s obsahom približne 20 % MgO a magnezitový úlet s obsahom 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 zvyrazňuje skutočnosť, že horčík obsiahnutý v MgSO_4 patrí medzi rastlinné živiny, ktoré sú rastliny schopné veľmi dobre sorbovať aj cez listy. Ako uvádza Jürgens G. (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 foliarnej aplikácii sa dosahuje až za 10 až 24 dní.

Z uvedených dôvodov sa vyrába viacero špeciálnych priemyselných hnojív obsahujúcich popri horčíku tiež síru, určených predovšetkým pre mimokoreňovú výživu rastlín. Zdrojom horčíka u prakticky všetkých vyššie menovaných priemyselných hnojív je práve síran horečnatý, resp. síran horečnato-draselný. Tiež sa uvádza 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.

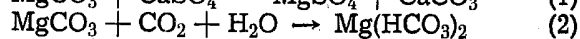
Technický síran horečnatý — kieserit sa v súčasnosti vyrába predovšetkým frakčnou kryštalizáciou z ťažených zmesných vodorozpustných solí obsahujúcich horčík a síranový anión, frakčnou kryštalizáciou morskej vody a rozkladom tzv. mäkko páleného magnezitu — kyslíčnika horečnatého alebo surového magnezitu kyselinou sírovou (čs. AO č. 200 677).

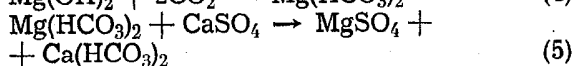
Vyššie uvedené spôsoby sú pomerne energeticky náročné a niektoré z nich vyžadujú použitie často len obmedzene dostupnej kyseliny sírovej.

Na základe výsledkov experimentálnej činnosti sme teraz zistili, 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 podľa vynálezu.

Spôsob výroby síranu horečnatého z horečnatých surovín obsahujúcich uhličitanový alebo hydrouhličitanový anión alebo kyslíčnik alebo hydroxid horečnatý podľa vynálezu sa zakladá na konverzii horečnatej suroviny síranom vápenatým tzv. sádrou vo vodnom prostredí a v prítomnosti kyseliny uhličitej resp. kyslíčnika uhličitého. Horečnatá surovina obsahujúca uhličitanový a/alebo hydrouhličitanový anión a/alebo kyslíčnik a/alebo hydroxid horečnatý s výhodou uhličitan horečnatý (MgCO_3) alebo kalcinovaný uhličitan horečnatý, alebo uhličitan horečnato-vápenatý ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) sa vo vodnom prostredí podrobí chemickej reakcii so síranom vápenatým (CaSO_4 resp. $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kde x dosahuje obvykle hodnoty 0,5 a 2,0). Horečnatá surovina pred reakciou so síranom vápenatým a/alebo reakčnou zmes horečnatej suroviny so síranom vápenatým vo forme vodnej suspenzie sa nechá reagovať s kyslíčnikom uhličitým, alebo s kyselinou uhličitou. Voľný resp. fyzikálne viazaný kyslíčnik uhličitý a prípadne i kyslíčnik uhličitý odpovedajúci konverzii hydrouhličitanov, obsiahnutých v reakčnej sústave, na normálne uhličitany sa zo systému prípadne v nasledujúcom technologickom stupni odstráni, s výhodou zahriatím a/alebo prevzdušením reakčnej zmesi. Reakciou vzniknutý síran horečnatý sa z reakčnej zmesi, prípadne v ďalšom stupni oddelí vo forme vodného roztoku a to s výhodou sedimentáciou, filtráciou alebo odstredením. Reakčná zmes sa môže prípadne tiež bez predchádzajúcej separácie priamo spracovať na suspenzné horečnato-vápenaté hnojivo.

Ako z uvedeného vyplýva, pri značnom zjednodušení možno spôsob výroby síranu horečnatého podľa vynálezu znázorniť nasledovnými základnými a značne zjednodušenými chemickými rovnicami:





Experimentálne sa dokázalo, že rovnováha v sústave charakterizovanej prvou rovnicou je v technologicky zaujímavom rozsahu len málo posunutá na stranu želateľných produktov.

Podstatný posun reakcie z ľavej na pravú stranu bol však zaznamenaný v prítomnosti kyslíčnika uhličitého, ktorého prítomnosť v reakčnom systéme významne zvýši rozpustnosť horečnatej reakčnej zložky (rozpustnosť MgCO_3 vo vode pri teplote miestnosti je len $2 \cdot 10^{-3}$ až $2 \cdot 10^{-2} \%$, pričom však rozpustnosť $\text{Mg(HCO}_3)_2$ pri 18°C je asi 13% hmotnosti). Keďže rozpustnosť normálneho ale i hydrouhlčitanu vápenatého za uvedených podmienok je tiež značne nízka (rozpustnosť CaCO_3 vo vode pri laboratórnej teplote je rovná hodnote $3 \cdot 10^{-3} \%$ hmotnosti a rozpustnosť $\text{Ca(HCO}_3)_2$ pri teplote 25°C je asi $0,43 \%$) pôsobí prítomnosť kyslíčnika uhličitého resp. kyseliny uhličitej v zhode s platnosťou Guldberga – Waageovho zákona účinku hmotností (reakcia 2–5) v prospech tvorby síranu horečnatého vo vodnom roztoku, za súčasnej tvorby $\text{Ca(HCO}_3)_2$ resp. CaCO_3 . V súlade s rozdielmi v rozpustnostiach hydrouhlčitanu a uhlčitanu vápenatého dosiahne sa ďalšie prehĺbenie reakcie konverziou $\text{Ca(HCO}_3)_2$ obsiahnutého v reakčnej sústave na normálny uhlčitan vápenatý (napr. v zmysle reakcie č. 6).

V porovnaní s bežne používanými technológiami výroby síranu horečnatého má spôsob výroby podľa vynálezu celý rad významných predností. Sú to najmä tieto:

- Proces umožňuje neobyčajne efektívne zhodnotenie síranu vápenatého – sadry, ktorá vzniká ako neprijemný odpad v rámci viacerých chemických technológií (výroba kyseliny fosforečnej tzv. extrakčnou – mokrou cestou, výroba kyseliny citrónovej a podobne).
- V porovnaní s celým radom dnes používaných spôsobov na zhodnocovanie odpadovej sadry jej chemickým spracovaním (napr. USA-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 $0,065 \text{ g/100 g}$ roztoku a pri teplote 20°C je $0,204 \text{ g/100 g}$ roztoku).
- Ako horečnatá surovina môžu byť použité v hojnom množstve v prírode sa vyskytu-

júce minerály s výhodou magnezit MgCO_3 (klencový minerál zo skupiny kalcitu, tvrdosti 4–4,5; vyskytujúci sa vo veľmi vysokej čistote a. značnom množstve najmä v Rakúsku, USA a Brazílii; v ČSSR najmä v lokalitách Hnúšťa – Rimavská Sobota, Jelšava – Rožňava, Sedlice – Benešov, Oslansko – Brno-vidiek, Sobotín – Šumperk) alebo dolomit – $\text{CaMg(CO}_3)_2$ (klencový minerál; tvrdosť 3,5–4; hojne sa vyskytujúci najmä v Rakúsku, Švajčiarsku, NDR a USA; v ČSSR sa nachádza predovšetkým v lokalitách Příbram, Banská Štiavnica – Žiar n. Hronom, Ružomberok – Lipt. Mikuláš). Na výrobu možno používať aj technický kyslíčnik horečnatý, ktorého zdrojom môžu byť napríklad produkty termického spracovania magnezitu tzv. „mäkko“ kalcinovaný magnezit (v ČSSR sa dodáva pod komerčným označením tehliarska resp. oceľiarska múčka).

- Zdrojom kyslíčnika uhličitého môžu byť odpyny z viacerých procesov anorganickej alebo organickej chemickej technológie výpierky CO_2 v súvislosti s prípravou syntéznej zmesi pri výrobe NH_3 , dekarbonizačné procesy, niektoré technológie silikátovej chémie, procesy kvasnej chémie a podobne). V súvislosti s procesom výroby síranu horečnatého resp. produktov pripravených na jeho báze spôsobom podľa vynálezu možno ako zdroj kyslíčnika uhličitého používať tiež plynné produkty rozmanitých spaľovacích procesov a tiež vzduch.
- Procesom sa plne zhodnocujú obe základné reakčné zložky, keďže popri MgSO_4 tvoria hlavný reakčný produkt je plne zhodnotiteľná tiež druhá zložka – CaCO_3 resp. $\text{Ca(HCO}_3)_2$ a to tiež v poľnohospodárstve. Vzhľadom na koloidný charakter v reakčnej sústave vznikajúcich uhlčitanov vápenatých, vyznačujú sa tieto vysokou neutralizačnou účinnosťou, čo môže byť s výhodou využité pri zásobnom melioračnom hnojení pôdy vápenatou zložkou. Vychádzajúc z koloidného charakteru tuhých častíček obsiahnutých v rovnovážnej sústave môžu byť uhlčitaný vápenatý, ktoré tvoria ich podstatu s výhodou použité na prípravu vysoko stabilných vápenatých suspenzií hnojív.
- Za určitých okolností, najmä pre hnojenie pôdy horčíkom pri súčasnej potrebe vápenia, možno reakčnú zmes použiť po úprave jej fyzikálno-mechanických vlastností (stabilizácii dispergovaných tuhých častí) priamo ako účinné horečnato-vápenaté hnojivo s obsahom asimilovateľnej síry, obsahujúce prevažnú časť horčíka v dobre rastlinám prístupnej forme.
- Proces výroby síranu horečnatého za súčasného zhodnocovania síranu vápenatého je mimoriadne jednoduchý, nekladie vysoké nároky na strojno-technologické zariadenia 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.

Príklad 1—8

Do šiestich stohmanových baniek objemu 500 cm³ sa navážilo po 6,44 g MgCO₃ (práškový čistý), 13,20 g CaSO₄ · 2H₂O (čistý) a do každej z baniek sa ďalej pridalo po 80,34 ml (g) prevarenej destilovanej vody teploty asi 25 °C.

Do siedmej a ôsmej banky sa navážilo po 9,70 g resp. 3,85 g MgCO₃ a 9,9 g resp. 15,79 g CaSO₄ · 2H₂O rovnakej akosti. Množstvo a kvalita pridanej vody bola zhodná ako u vzoriek č. 1—6.

Banky sa uzatvorili a umiestnili sa do Wagnerovho rotačného trepacieho stroja. Po intenzívnom miešaní obsahu baniek trepaním predpísanú dobu (0,5; 1; 2; 4; 6 a 8 hodín) sa reakčná zmes rozdelila vákuovou filtráciou cez vopred zvažovaný lievik opatrený filtračnou sklenenou fritou S-4. Vo filtráte pripravenom uvedeným spôsobom sa komplexometrickou titráciou stanovil obsah horčíka a vápnika.

Príklad 9 a 10

Do dvoch sklenených baniek objemu 250 cm³ sa navážilo 104,7 g destilovanej vody, 8,4 g uhličitanu horečnatého (ľahký, práškový, čistý) a 17,2 g CaSO₄ · 2H₂O (čistý).

Suspenzia tohto zloženia sa pri teplote miestnosti sýtila plynným kyslíčnikom uhličitým, získaným odparovaním rozdrveného tuhého CO₂ po dobu 8 hodín.

Potom sa jedna z baniek so suspenziou zahrievala asi 2 hodiny na vodnom kúpeli (95—100 °C), aby sa z nej vypudil voľný a na hydrouhličitaný viazaný kyslíčnik uhličitý.

Tuhá fáza sa oddelila od kvapalnej filtráciou cez sklenenú fritu S-4.

Takto získaný filtrát sa podrobil chemickej analýze na obsah horčíka, vápnika a síranov.

Vzorka filtrovaná bez predchádzajúceho „vyvarenia“ kyslíčnika uhličitého obsahovala hmotnostne:

1,165 % horčíka (ako Mg)

0,092 % vápnika (ako Ca)

4,01 % síranov (ako SO₄²⁻)

Z uvedeného vyplýva, že hmotnostný pomer Mg/SO₄²⁻ = 0,2905 (pomer Mg/SO₄²⁻ v sírane horečnatom je rovný 0,2531.)

Vo vzorke suspenzie filtrovanej až po predchádzajúcom vytesnení CO₂ zahriatím bolo stanovené:

2,278 % horčíka (ako Mg)

0,062 % vápnika (ako Ca)

8,78 % síranov (ako SO₄²⁻).

Z uvedeného vyplýva, že hmotnostný pomer Mg/SO₄²⁻ vo vzorke dosahoval hodnotu 0,2594. Vzhľadom na obsah horčíka vo filtráte a jeho skutočne izolované množstvo (53,9 g), pri zanedbaní horčíka obsiahnutého v kvapalnej fáze viazanej na tuhú fázu (filtračný koláč), možno konštatovať, že za uvedených podmienok reprezentovala výťažnosť procesu na horčík 66,1 %.

Pokus č.	Návažky zákl. reak. zložiek (g)			Reakčná doba — doba trepania vzorky (min)	Hmotnostné množstvá (g)		Hmotnostný obsah		Výťaž- nosť* horčíka (%)
	MgCO ₃ práškový, čistý	CaSO ₄ · 2H ₂ O čistý	prevarená destilovaná voda (25 °C)		vlhkého filtrač- ného koláča	čireho filtrátu	horčíka vo filtráte (% Mg)	vápnika vo filtráte (% Ca)	
1	6,44	13,20	80,36	30	59,13	36,63	0,045	0,052	0,89
2	6,44	13,20	80,36	60	60,41	34,89	0,057	0,052	1,07
3	6,44	13,20	80,36	120	53,19	42,93	0,087	0,049	2,01
4	6,44	13,20	80,36	240	58,01	38,59	0,13	0,049	2,70
5	6,44	13,20	80,36	360	57,31	38,80	0,152	0,046	3,18
6	6,44	13,20	80,36	480	56,34	—	0,182	0,044	—
7	9,70	9,90	80,40	480	67,11	27,69	0,204	0,044	2,02
8	3,85	15,79	80,40	480	47,59	49,10	0,197	0,046	8,71

Poznámka: * Pri výpočte výťažnosti Mg sa uvažovalo so stechiometrickým obsahom horčíka v použitej čistej surovine — MgCO₃ a neuvažovalo sa s prítomnosťou filtrátu vo filtračnom koláči.

Príklad 9—13

Do vysokej kadinky objemu 400 cm³ sme postupne navážili 6,16 g tzv. ľahkého kyslíčnika horečnatého čistoty p. a., ďalej 26,30 g síranu vápenatého — CaSO₄ · 2H₂O a zmes práškovitých látok sme zaliali 154,72 g vychladnutej prevarenej destilovanej vody. Suspenziu v kadinke sme miešali pri teplote miestnosti pomocou elektrického miešadla za

súčasného sýtenia plynným kyslíčnikom uhličitým — prebublávaním. Pre uvedený účel používaný CO₂ (g) sme získavali odparovaním tuhého kyslíčnika uhličitého vo varnej banke upravenej ako vyvíjač plynu. V rámci každého z pokusov tejto série sme do suspenzie v kadinke kapilárkou zadávkovali 13,44 g CO₂ (g). Po zadávkovaní predpísaného množstva kyslíčnika uhličitého a miešaní reakčnej

zmesi predpísaný čas sa suspenzia v kadinke rozdelila vákuovou filtráciou cez filtračnú sklenenú fritu S-4, bez, alebo po predchádzajúcom hodinovom povarení na vodnom kúpeli (podľa toho či sa v danom pokuse sledoval i vplyv vyvarenia kyslíčnika uhličitého – vid'. údaje v tabuľke). Určili sme váhové

množstvo získaného filtrátu i vlhkého filtračného koláča a vo filtráte sme chelatometrickou titráciou stanovili obsah horčíka a vápnika, ako aj obsah síranov (konduktometrickou titráciou odmerným roztokom BaCl_2).

Prehľad sledovaných parametrov pre pokusy tejto série je uvedený v tabuľke 2.

Tabuľka 2

Pokus – príklad číslo	Doba miešania susp. (min)	Hmotnostné množstvo získané separáciou reakčnej zmesi		Obsah analyticky stanovených zložiek vo filtráte ‰ hmotnosti)			Poznámka
		filtrát (g)	vlhký filtr. koláč (g)	Ca	Mg	SO_4	
9	30	141,0	40,85	0,065	0,617	1,360	bez vyvárania CO_2
10	60	143,92	40,35	0,092	0,785	1,794	bez vyvárania CO_2
11	60	—	45,53	0,058	—	3,040	vzorka bola 60 min. povarená na vod. kúpeli
12	120	135,15	46,36	0,081	0,720	2,047	bez vyvárania CO_2
13	120	94,51	34,87	0,049	0,924	3,518	vzorka bola 60 min. povarená na vod. kúpeli

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby síranu horečnatého z horečnatých surovín obsahujúcich uhličitanový, alebo hydrouhličitanový anión, alebo kyslíčnik alebo hydroxid horečnatý vyznačený tým, že horečnatá surovina obsahujúca uhličitanový a/alebo hydrouhličitanový anión a/alebo kyslíčnik a/alebo hydroxid horečnatý, s výhodou uhličitan horečnatý, alebo kalcinovaný uhličitan horečnatý, alebo uhličitan horečnato-vápenatý, sa vo vodnom prostredí podrobí chemickej reakcii so síranom vápenatým, pričom používaná horečnatá surovina pred jej reakciou so síranom vápenatým a/alebo reakčná zmes horečnatej suroviny so síranom vápenatým vo forme vodnej suspen-

zie sa podrobí reakcii s kyslíčnikom uhličitým a/alebo s kyselinou uhličitou, pričom voľný kyslíčnik uhličitý a prípadne aj množstvo kyslíčnika uhličitého odpovedajúce konverzii hydrouhličitanov na normálne uhličitany sa z reakčnej zmesi prípadne v ďalšom stupni výrobného procesu odstráni, s výhodou zahriatím a/alebo prevzdušnením reakčnej zmesi a reakciou vzniknutý síran horečnatý sa z reakčnej zmesi prípadne ďalej oddelí vo forme vodného roztoku, s výhodou sedimentáciou, filtráciou alebo odstredením, alebo reakčná zmes sa spracuje na horečnato-vápenatú suspenznú hnojivo.