



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203216

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 30 03 79
(21) (PV 2111-79)

[51] Int. Cl.³
C 01 F 5/00

(40) Zveřejněno 30 04 80

(45) Vydáno 15 09 83

(75)

Autor vynálezu

PLÁŠIL JIŘÍ RNDr., LIBOCHOVICE a KRAFT JAROSLAV Ing.,
LITOMERICE

(54) Způsob rozkladu přírodních hořečnatých surovin a meziproduktů kyselinou dusičnou

1

Vynález se týká způsobu rozkladu přírodních hořečnatých surovin a meziproduktů kyselinou dusičnou.

Vysoké výnosy zemědělských plodin dosahované ve spojitosti s intenzivním hnojením dusíkem, fosforem a draslíkem, ovlivňují biologickou rovnováhu odčerpáváním biogenních prvků z půdy. V některých oblastech, např. horských, bramborářských, řepářských a chmelařských, se projevují choroby plodin způsobené nedostatečnou zásobeností půd hořčíkem.

Hořčík je významnou součástí molekuly chlorofylu, kde je vázán v porfyrinovém cyklu. Nedostatek rostlinám přístupného hořčíku má za následek omezení tvorby chlorofylu, který je nezbytný pro fotosyntézu škrobů, cukrů a bílkovin.

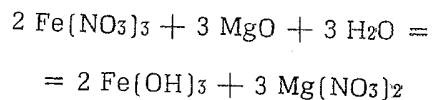
V souladu s celosvětovým trendem zavádění kapalných hnojiv vyvstává v přítomné době možnost aplikace hořčíku ve formě rozpustných solí. K tomuto účelu je s ohledem na rozpustnost a agrochemickou účinnost zvláště výhodný dusičnan hořečnatý, který lze připravit např. působením kyseliny dusičné na přírodní hořečnaté suroviny nebo na meziprodukty jejich zpracování.

Vhodnou a dostupnou surovinou jsou zejména uhličitánové minerály, které jsou členy izomorfní řady: kalcit — dolomit — mag-

2

nezit — siderit. Rozdíly v krystalové struktuře těchto minerálů se projevují zejména v hodnotách úhlů a iontových poloměrů, které jsou navzájem blízké u hořčíku a dvoumocného železa a odlišnější u vápníku. Reaktivita uhličitánových minerálů se zvyšuje se stoupajícím obsahem vápníku, což umožňuje kvalitativní rozlišení dolomitu od kalcitu nebo magnezitu.

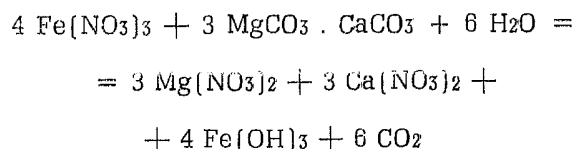
Z hořečnatých surovin dosahují nejrozsáhlejšího průmyslového uplatnění magnezity. Vyskytují se převážně ve formě zrnité magnezitové horniny s příměsí dolomitu, sideritu a jiných typů železitých sloučenin. Tepelným zpracováním v dekarbonizačních pecích se magnezit převádí na kysličník hořečnatý pro výrobu žáruvzdorných materiálů. Získaný kysličník hořečnatý je velmi reaktivní a rozpouští se snadno v kyselině dusičné na dusičnan hořečnatý. Z železitých příměsí současně vznikající dusičnan železitý reaguje dále podle rovnice



Vyloučený hydroxid železitý lze oddělit běžnými postupy, tj. sedimentací, filtrací nebo odstředováním.

Reaktivita kysličníku hořečnatého umožňuje jeho přímou aplikaci v práškové formě k zemědělským účelům. Využívá se zejména tzv. hořečnatých úletů zachycovaných při rozkladu magnezitu. Tyto odpadní úlety jsou k dispozici jen v omezeném měřítku, protože výrobci se snaží je vrátit do výrobního procesu. Pro výrobu kapalných hnojiv je kysličník hořečnatý připravovaný energeticky náročným tepelným rozkladem uhlíčitanu příliš nákladnou surovinou. Stejného konečného účinku lze dosáhnout přímým působením kyseliny dusičné na přírodní hořečnaté minerály. Pro jejich rozklad přichází v průmyslovém měřítku v úvahu zařízení z běžných nerezových ocelí, které odolávají prostředí kyseliny dusičné do teplot 60 až 70 °C. Pro vyšší teploty by bylo nutno použít odolnějších konstrukčních materiálů.

Při teplotách kolem 60 °C lze kyselinou dusičnou rozkládat bez větších potíží dolomitické vápence a dolomity. Získá se roztok dusičnanu hořečnatého a vápenatého s malou příměsí disičnanu železitého, který s přebytkem dolomitu reaguje ve smyslu rovnice:



V průběhu této reakce se vytváří hustá pěna, která zadržuje přidávaný dolomit. Po skončení reakce pěna opadne. Případnou neutralizaci na pH kolem 7 je nutno provádět přidávkou reaktivnějších alkálií.

Za obdobných podmínek je rozklad magnezitu podstatně obtížnější, což je dáno jeho nízkou reaktivitou ve srovnání s dolomitem. Kvantitativního rozkladu magnezitu lze dosáhnout až při teplotách blízkých bodu varu kyseliny, což není při průmyslovém zpracování reálné. Proto byl sledován průběh rozkladu magnezitu odstupňovanými dávkami kyseliny dusičné o koncentraci 35 až 40 % při teplotě 60 °C. Dávky byly vztaženy na stechiometrickou spotřebu kyseliny vypočítanou ze složení magnezitu.

Při dávce 43 % stechiometrické spotřeby kyseliny dusičné byl všechn vápník obsažený ve výchozím magnezitu převeden do roztoku. Teoreticky by k tomu bylo u daného vzorku magnezitu zapotřebí pouze 29,5 % stechiometrické spotřeby kyseliny. To znamená, že i při malých dávkách kyseliny dusičné vstupuje do roztoku vápník spolu s hořčíkem. Mezi dávkou kyseliny a obsahem vápníku v nerozloženém zbytku byl nalezen prakticky lineární vztah. Dávkou 43 % kyseliny bylo dosaženo úplného rozkladu kalcitové a dolomitické složky obsažené ve výchozím magnezitu. Nerozložený zbytek obsahoval uhlíčitany hořčíku a železa.

Při rozkladu magnezitu vyššími dávkami kyseliny dusičné po dobu 3 hodin se nedo-

sáhne úplného využití kyseliny. Při stechiometrické dávce kyseliny se rozloží asi 71 % hmoty magnezitu. Při dávce 150 % stechiometrie se rozloží 75 % hmoty magnezitu, takže k rozkladu se využije pouze jedné poloviny přidané kyseliny a druhá polovina zůstává v reakční směsi nevyužita jako volná kyselina. Nerozložených 25 % hmoty magnezitu se pak chová jako rezistentní podíl. Je v něm vázána jedna třetina hořčíku z celkového obsahu ve výchozím magnezitu.

Za uvedených podmínek se magnezit chová jako směs 3 základních složek o rozdílné reaktivitě. 43 % hmoty odpovídá velmi reaktivní kalcitové a dolomitické složce. Další 32 % hmoty (75 až 43 %) odpovídá hořečnato-železnaté složce, která se rozkládá v přebytku kyseliny. Zbývajících 25 % hmoty je hořečnato-železnatá složka, která se výrazně nerozkládá ani přebytkem kyseliny, ani prodloužením reakční doby.

Časová závislost účinnosti rozkladu magnezitu ve směsi s potřebným množstvím kyseliny má průběh, který vystihuje vztah: účinnost rozkladu v % hmoty magnezitu = $100 \cdot (1 - k^h)$, kde k je konstanta závislá na podmínkách rozkladu, h je doba rozkladu v hodinách.

Nejreaktivnější podíly magnezitu přicházejí při jednostupňovém rozkladu do styku s velkým přebytkem kyseliny dusičné a další méně reaktivní podíly se pak rozkládají v prostředí se značnou koncentrací reakčních zplodin a sníženou koncentrací volné kyseliny. Tyto podmínky však nejsou vhodné pro průmyslové zpracování magnezitu na kapalná hořečnatá hnojiva.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob rozkladu přírodních hořečnatých surovin a meziproductů kyselinou dusičnou o koncentraci 3 až 60 hmot. %, jehož podstata spočívá v tom, že rozklad se provádí v alespoň dvou stupních, kde v prvním stupni se působí přebytkem 10 až 1000 % stechiomericky potřebné dávky kyseliny dusičné na nerozložený zbytek oddělený z reakční směsi z následujících stupňů rozkladu a v následujících stupních se působí přebytkem 10 až 1000 % hořečnatých surovin proti dávce stechiometricky potřebné k provedení neutralizace kyselého roztoku získaného z reakční směsi z prvního stupně rozkladu, přičemž nerozložený zbytek hořečnatých surovin se po provedení posledního stupně rozkladu oddělí z reakční směsi a dále rozkládá působením kyselého roztoku z předchozích stupňů nebo přebytkem 10 až 1000 % kyseliny dusičné v prvním stupni a roztok získaný po oddělení nerozloženého zbytku hořečnatých surovin z reakční směsi z posledního stupně rozkladu se případně dále upraví působením uhlíčitanu, hydroxidu nebo kysličníku hořečnatého a/nebo vápenatého a/nebo amoniakem na pH 5 až 8 a vyloučený hydroxid železitý se oddělí.

Výhodně se způsob podle vynálezu provádí tak, že přebytkem 10 až 1000 % stechio-

metricky potřebné dávky kyseliny dusičné se působí v prvním stupni na nerozložený zbytek oddělený z reakční směsi druhého stupně, ve kterém se na kyselý roztok z prvního stupně postupně působí hořečnatou surovinou v celkovém přebytku 10 až 1000 % proti dávce hořečné suroviny stechiometricky potřebné na neutralizaci předloženého kyselého roztoku, přičemž po dosažení pH 4 až 7 se další dávkování hořečnaté suroviny zastaví, oddělí se nerozložený zbytek, který se pak rozloží v prvním stupni kyselinou dusičnou a získaný roztok z druhého stupně se případně dále upraví na pH 5 až 8 působením uhličitanu, hydroxidu nebo kysličníku hořečnatého a/nebo vápenatého a/nebo amoniaku a vyloučený hydroxid železitý se oddělí.

Výhodou postupu podle vynálezu je, že umožňuje použití zařízení zhotovených z běžných nerezových ocelí. Při teplotě 60 °C se dosahuje účinnosti rozkladu 95 až 98 % hmoty magnezitu. Dávkování kyseliny dusičné odpovídá 100 až 105 % stechiometrické potřeby na převedení MgO a CaO v magnezitu na dusičnany. Příměsi sloučenin železa se v průběhu zpracování magnezitu převádějí na hydroxid železitý. Kyselinu dusičnou k rozkladu lze s výhodou odebírat v průmyslu procesu výroby kyseliny dusičné o koncentraci 25 až 45 hmot. % HNO_3 a obsahu 20 až 1500 mg chloridových iontů na 1 litr. Koncentrace kyseliny k rozkladu hořečnatých surovin se nastaví smísením kyselých kondenzátů nebo kyseliny o koncentraci 10 až 40 % HNO_3 s produkční kyselinou o koncentraci 48 až 58 % HNO_3 .

Příklad

Příklad provedení je znázorněn na třístupňovém rozkladu, kde do prvního stupně se přivádí kyselina dusičná a do třetího stupně se přivádí hořečnatá surovina. Příklad je vztažen na zpracování 1000 kg magnezitu.

V prvním stupni rozkladu se působí na nerozložený zbytek oddělený z reakční směsi z druhého stupně rozkladu dávkou 3680 kg kyseliny dusičné o koncentraci 36 %. Množství kyseliny odpovídá 500 % stechiometricky potřebné dávky pro rozklad nerozloženého zbytku. Po 3 hodinách rozkladu při 60 stupních Celsia odpadá nerozložitelný zbytek o hmotnosti sušiny 15 kg.

Ve druhém stupni rozkladu se působí na nerozložený zbytek oddělený z reakční směsi z třetího stupně rozkladu kyselým roztokem odděleným z prvního stupně rozkladu. Množství kyseliny dusičné obsažené v kyselém roztoku odpovídá 160 % stechiometricky potřebné dávky pro rozklad nerozloženého zbytku. Po 3. hodinách rozkladu při 60 °C se oddělí nerozložený zbytek, který se dále zpracuje v prvním stupni rozkladu. Kyselý roztok se přivádí do třetího stupně rozkladu.

Ve třetím stupni rozkladu se působí na kyselý roztok z druhého stupně rozkladu postupným dávkováním mletého magnezitu. Množství kyseliny dusičné obsažené v kyselém roztoku odpovídá 50 % stechiometricky potřebné dávky na rozložení celkového množství 1000 kg přidaného magnezitu. Po 3 hodinách rozkladu při 60 °C se oddělí nerozložený zbytek magnezitu, který se dále zpracovává ve druhém stupni rozkladu. Získá se roztok dusičnanu hořečnatého a vápenatého, ve kterém je suspendován vyloučený hydroxid železitý. Po oddělení hydroxidu železitého odstředěním se získá 3978 kg finálního hnojivého roztoku o pH 5,4, který obsahuje 7,5 % MgO a 4,2 % CaO.

K rozkladu lze používat kyselinu, odebíranou v průběhu technologického procesu výroby kyseliny dusičné o koncentraci 30 až 45 % a obsahu 20 až 1500 mg chloridových iontů na 1 litr. Rovněž je možné míchat kyselé kondenzáty nebo kyselinu o koncentraci 30 % s kyselinou o koncentraci kolem 50 procent.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob rozkladu přírodních hořečnatých surovin a meziproductů kyselinou dusičnou o koncentraci 3 až 60 hmot. %, vyznačený tím, že rozklad se provádí v alespoň dvou stupních, kde v prvním stupni se působí přebytkem 10 až 1000 % stechiometricky potřebné dávky kyseliny dusičné na nerozložený zbytek oddělený z reakční směsi z následujících stupňů rozkladu a v následujících stupních se působí přebytkem 10 až 1000 % hořečnatých surovin proti dávce stechiometricky potřebné k provedení neutralizace kyselého roztoku získaného z reakční směsi z prvního stupně rozkladu, přičemž nerozložený zbytek hořečnatých surovin se po provedení posledního stupně roz-

kladu oddělí z reakční směsi a dále rozkládá působením kyselého roztoku z předchozích stupňů nebo přebytkem 10 až 1000 % kyseliny dusičné v prvním stupni a roztok získaný po oddělení nerozloženého zbytku hořečnatých surovin z reakční směsi posledního stupně rozkladu se případně dále upraví působením uhličitanu, hydroxidu nebo kysličníku hořečnatého a/nebo vápenatého a/nebo amoniakem na pH 5 až 8 a vyloučený hydroxid železitý se oddělí.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že přebytkem 10 až 1000 % stechiometricky potřebné dávky kyseliny dusičné se působí v prvním stupni na nerozložený zbytek oddělený z reakční směsi druhého stupně, ve

kterém se na kyselý roztok z prvního stupně postupně působí hořečnatou surovinou v celkovém přebytku 10 až 1000 % proti dávce hořečnaté suroviny stechiometricky potřebné na neutralizaci předloženého kyselého roztoku, přičemž po dosažení pH 4 až 7 se další dávkování hořečnaté suroviny zastaví,

oddělí se nerozložený zbytek, který se pak rozloží v prvním stupni kyselinou dusičnou a získaný roztok z druhého stupně se případně dále upraví na pH 5 až 8 působením uhličitanu, hydroxidu nebo kysličníku hořečnatého a/nebo vápenatého a/nebo amoniaku a vyloučený hydroxid železitý se oddělí.