

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257665

(11) B₁

(51) Int. Cl.[†]

C 01 F 5/42

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 17 01 86

(21) PV 373-86.P

(40) Zveřejněno 15 10 87

(45) Vydáno 09.01.89

(75)
Autor vynálezu

JERMAN ZDENĚK ing. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM,
NAJMR STANISLAV ing., MNÍŠEK POD BRDY

(54)

Způsob čištění surového siřičitanu hořečnatého

Čištění surového siřičitanu hořečnatého oddělením pevných nečistot od metastabilního roztoku hexahydrátu siřičitanu hořečnatého o vysoké koncentraci až 10 hmot. %, z něhož se krystalizací získá velmi čistá sůl až 99,8 hmot. % siřičitanu hořečnatého se provádí rychlým ohřevem celého objemu suspenze siřičitanu hořečnatého ve vodě nebo v síranu hořečnatém provedeným tak, aby se v době kratší než 10 sekund, nejlépe kratší než 2 sekund, překročila teplota 80 °C.

Vynález řeší čištění surového hexahydrátu siřičitanu hořečnatého, eventuelně i s příměsí trihydrátu siřičitanu hořečnatého.

Siřičitan hořečnatý je důležitý mezistupeň u některých velkoobjemových chemických procesů, například u odsiřování plynů magnetitovým způsobem. Takový siřičitan hořečnatý je však často značně znečištěn nečistotami z přírodního magnetitu a nečistotami ze spalin. Průmyslové aplikace vyžadují čistý siřičitan hořečnatý a za tímto účelem byly vyvinuty čistící metody. Hydráty siřičitanu hořečnatého jsou ve stabilní rovnováze se svým roztokem málo rozpustné, proto se podle čs. autorského osvědčení 209 952 a 231 456 využívá schopnosti hexahydrátu siřičitanu hořečnatého tvořit metastabilní roztok o vysoké koncentraci až 10 % hmot., z kterého po oddělení pevných nečistot krystalizuje velmi čistá sůl /99,8 % hmot. siřičitanu hořečnatého - počítáno na bezvodý stav/, a to buď hexahydrát ochlazením, nebo trihydrát udržováním roztoku na zvýšené teplotě. Podle těchto postupů se hexahydrát siřičitanu hořečnatého převede do metastabilního roztoku homogenním ohřevem celého objemu suspenze siřičitanu hořečnatého.

Trihydrát siřičitanu hořečnatého metastabilní roztok nevytváří, proto známé postupy předpokládají nepřítomnost trihydrátu siřičitanu hořečnatého ve výchozím surovém hexahydrátu jako nutnou podmínku pro průběh procesu. Je-li zde totiž trihydrát přítomen, znemožňuje vyloužení hexahydrátu v důsledku svého očkovacího účinku, který způsobí, že se při ohřevu systému na teplotu 60 - 120°C, nutnou pro vznik metastabilního roztoku, v průmyslových zařízeních vytvoří málo rozpustný trihydrát siřičitanu hořečnatého, nebo metastabilní roztok sice vznikne, ale jen na krátkou dobu, a zařízení zaroste inkrusty krystalů trihydrátu siřičitanu hořečnatého.

Při reálných průmyslových procesech podle těchto známých postupů se hexahydrát siřičitanu hořečnatého mění na trihydrát vždy, kdy se pracuje za vyšších teplot /například při odsiřování spalin/ nad 42°C , kdy je již trihydrát siřičitanu hořečnatého termodynamicky stabilní fází. Hexahydrát siřičitanu hořečnatého, vzniklý po překrytí tohoto trihydrátu, však obsahuje téměř vždy příměs nežádoucího trihydrátu.

Uvedené nedostatky odstraňuje řešení podle vynálezu, jehož podstatou je rychlý ohřev suspenze surového hexahydrátu ve vodě nebo v roztoku síranu hořečnatého provedený tak, aby se v době kratší než 10 sekund, nejlépe kratší než 2 sekundy, překročila teplota 80°C . Rychlého překročení teploty 80°C je možné dosáhnout například náhlým smísením proudu nebo proudů přinášejících teplo s proudem suspenze surového hexahydrátu siřičitanu hořečnatého. S výhodou se použije jako teplotonosného proudu vodní páry, která má vysokou entalpii. Také lze k tomu použít roztoku po krystalizaci čistého hexahydrátu nebo trihydrátu siřičitanu hořečnatého. Roztok po krystalizaci hexahydrátu je studený a musí se proto proudem ohřát. Roztok po krystalizaci trihydrátu je teplý a jeho ohřev již vyžaduje málo tepla, takže v tomto případě se uspoří energie.

Obsahuje-li kal nečistot vysoký obsah trihydrátu siřičitanu hořečnatého, podrobí se trihydrát hydrataci ve vodné suspenzi nebo v suspenzi síranu hořečnatého a vzniklé krystaly znečištěného hexahydrátu siřičitanu hořečnatého po oddělení od kalu pevných nečistot sedimentací nebo jinými úpravenskými metodami se znovu vyluhují postupem podle vynálezu. Tím se docílí celkového stupně využití siřičitanu hořečnatého 95 až 98 %.

Postup podle vynálezu využívá skutečnosti, že známá krystalická forma trihydrátu siřičitanu hořečnatého je stabilní do teploty 80°C , kdežto nad touto teplotou je stabilní jiný hydrát siřičitanu hořečnatého. Přítomná příměs trihydrátu se nemůže při rychlém překročení teploty 80°C uplatnit jako nukleační činidlo.

Způsob podle vynálezu umožňuje čistit surový hexahydrát siřičitanu hořečnatého i s příměsí jeho trihydrátu, který byl podle známých postupů považován za nezpracovatelný. Například je možno čistit surový hexahydrát s obsahem až 40 % mol. trihydrátu z celkového obsahu siřičitanu hořečnatého.

Způsob podle vynálezu je ovšem významný i pro čištění surového hexahydrátu siřičitanu hořečnatého neobsahujícího trihydrát, protože náhlé smísení suspenze hexahydrátu s proudem nebo s proudy přinášejícími teplo a tím dosažené rychlé překročení teploty 80°C zde zvětšuje životnost metastabilního roztoku a separaci pevných nečistot od tohoto roztoku lze pak bezpečně provést na technických zařízeních. Výhodou je také snížení poruchovosti procesu v důsledku tvorby úsad trihydrátu siřičitanu hořečnatého v potrubích a aparátech.

Příklad

Suspenze surového hexahydrátu, která vznikla 4 hodinovou překrystalizací surového trihydrátu při 30°C , obsahovala 26,3 % hmot. pevných fází suspendovaných v roztoku obsahujícím 11 % hmot. síranu hořečnatého a 1 % hmot. siřičitanu hořečnatého. Pevné fáze obsahovaly 71,9 % hexahydrátu, 17,4 % hmot. trihydrátu a 10,7 % hmot. v metastabilním roztoku siřičitanu hořečnatého nerozpustných sloučenin Ca, Fe, Mg, Si a jiných prvků pocházejících z přírodního magnezitu. Z celkového obsahu siřičitanu hořečnatého bylo 24,5 % mol. trihydrátu. Suspenze byla mísená v kontinuálním směšovači s roztokem obsahujícím 9 % hmot. síranu hořečnatého a 1 % hmot. siřičitanu hořečnatého a s vodní parou rychlostí 15 litrů/min suspenze a 10 litrů/min roztoku. Směšovač byla vertikální trubka délky 1 000 mm o vnitřním průměru 50 mm, ve spodní části ukončená dnem a opatřená třemi tangenciálními nátrubky pro přívod suspenze, roztoku a páry. Na druhém konci směšovače, 25 cm nad dnem trubky, byl do vystupujícího proudu zabudován teploměr. Průtok páry byl automaticky regulován tak, aby teplota vystupujícího proudu byla 89 až 91°C . Vzniklá suspenze pevných nečistot v metastabilním roztoku hexahydrátu siřičitanu hořečnatého byla ze směšovače vedena do odstředivky, kde byl oddělen kal. Metastabilní roztok obsahoval 5,5 % hmot. siřičitanu hořečnatého. Z celkového siřičitanu hořečnatého ve vstupní suspenzi bylo převedeno do metastabilního roztoku 68 %, zbytek zůstal s nerozpustnými látkami v kalu jako trihydrát.

Postup podle vynálezu se může použít při výrobě celulózy a při výrobě čistého oxidu hořečnatého, protože rekrystalovaný siřičitan hořečnatý postupem podle vynálezu je velmi čistý, maximální obsah hlavních nečistot je v % hmot.: Ca 0,1; Fe 0,05; Mn 0,05. Nabízí se tak použití u magneziumbistulfitového způsobu výroby celulózy a pro čištění siřičitanu hořečnatého vznikajícího při magnezitovém způsobu odsiřování spalín v tepelných elektrárnách.

PŘEDMĚT

VYNÁLEZU

Způsob čištění surového siřičitanu hořečnatého oddělením pevných nečistot od roztoku hexahydrátu siřičitanu hořečnatého v metastabilním stavu, vyznačený tím, že se ohřev suspenze surového hexahydrátu siřičitanu hořečnatého nebo jeho směsi s trihydrátem siřičitanu hořečnatého ve vodě nebo v roztoku síranu hořečnatého provede tak rychle, aby se v době kratší než 10 sekund, výhodně kratší než 2 sekundy, překročila teplota 80°C.