

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 18888

(13) С1

(46) 2014.12.30

(51) МПК

C 01F 5/40 (2006.01)

(54)

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА МАГНИЯ

(21) Номер заявки: а 20121312

(22) 2012.09.18

(43) 2014.04.30

(71) Заявители: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет"; Открытое акционерное общество "Гомельский химический завод" (ВУ)

(72) Авторы: Дормешкин Олег Борисович; Воробьев Николай Иванович; Гаврилюк Андрей Николаевич; Черчес Галина Хаймовна; Первинкин Валерий Евгеньевич; Людков Александр Арсеньевич; Подшивалова Ирина Евгеньевна; Бойко Григорий Михайлович; Черняков Дмитрий Владимирович (ВУ)

(73) Патентообладатели: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет"; Открытое акционерное общество "Гомельский химический завод" (ВУ)

(56) RU 2104936 С1, 1998.

ПОЗИН М.Е. Технология минеральных солей. Ч. 1. - Ленинград: Химия, 1974. - С. 301-302.

SU 586125, 1977.

CN 88102284 А, 1988.

CN 101157464 А, 2008.

(57)

Способ получения сульфата магния, при котором готовят суспензию смешением муки доломитовой и раствора сульфата магния, добавляют к ней пеногаситель NovoFoam 6015 и серную кислоту и осуществляют процесс разложения при температуре 70-80 °С, фильтруют при температуре 60-70 °С в присутствии 0,1-1,0 %-го раствора флокулянта Praestol 2515, осадок промывают, а из фильтрата, содержащего 29-31 мас. % сульфата магния, проводят кристаллизацию сульфата магния при температуре 20-25 °С, отделяют кристаллический сульфат магния и сушат его при температуре 40-45 °С, а промывные воды и маточный раствор, полученный после отделения кристаллического сульфата магния, рециркулируют на стадию приготовления суспензии и/или раствора флокулянта.

Изобретение относится к способам получения сульфата магния, используемого в сельском хозяйстве в качестве минерального удобрения, в производстве синтетических моющих средств и в других отраслях промышленности.

Известен способ получения сульфата магния путем разложения магнезита водным раствором сульфата аммония при повышенных температурах, последующим осаждением сульфата кальция, отгонкой аммиака, выпаркой раствора и кристаллизацией сульфата магния [1].

Другой способ основан на разложении тонкоизмельченного серпентина концентрированной серной кислотой с последующим выщелачиванием сульфата магния водой, фильтрацией суспензии, выпаркой раствора и кристаллизацией сульфата магния [1].

Недостатками указанных способов являются значительные энергетические затраты на выпарку растворов, необходимость улавливания аммиака с получением разбавленных растворов карбонатов аммония, которые не находят применения, сложность и многостадийность процесса.

Наиболее близким к предлагаемому способу по технической сущности и достигаемому результату является способ получения сульфата магния путем разложения магнезитовой водной суспензии серной кислотой при соотношении $MgO:H_2SO_4 = 1:(2,5-2,6)$ при температуре 85-90 °С до достижения рН 6,5-7,5 с получением раствора сульфата магния с концентрацией 35-37 мас. %, отделением нерастворимого остатка, кристаллизацией сульфата магния при охлаждении раствора до температуры менее 15 °С, фильтрацией кристаллов и их сушкой при температуре 130-160 °С. Получаемый маточный раствор подается на упарку и сушку в аппарат кипящего слоя с получением продукта, содержащего 28-30 % MgO [2].

Недостатками вышеуказанного способа являются: сложность и многостадийность процесса, высокие энергетические затраты на упарку маточного раствора и сушку кристаллов $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, использование дефицитного дорогостоящего сырья - магнезита.

Задачей изобретения является разработка способа получения сульфата магния по безударной технологии с использованием в качестве исходного сырья муки известняковой (доломитовой), обеспечивающего снижение энергетических затрат и упрощение процесса. Поставленная задача решается путем приготовления суспензии смешением муки доломитовой и раствора сульфата магния, добавлением к ней пеногасителя NovoFoam 6015 и серной кислоты и осуществлением процесса разложения при температуре 70-80 °С, фильтрованием при температуре 60-70 °С в присутствии 0,1-1,0 %-го раствора флокулянта Praestol 2515, осадок промывают, а из фильтрата, содержащего 29-31 мас. % сульфата магния, проводят кристаллизацию сульфата магния при температуре 20-25 °С, отделяют кристаллический сульфат магния и сушат его при температуре 40-45 °С, а промывные воды и маточный раствор, полученный после отделения кристаллического сульфата магния, рециркулируют на стадию приготовления суспензии и/или раствора флокулянта.

Как показали исследования, проведенные авторами, при увеличении концентрации сульфата магния в растворе выше 31 мас. % его кристаллизация происходит с более высокой скоростью, однако сопровождается образованием большого количества мелких, трудноотделяемых кристаллов $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и сопровождается загустеванием суспензии, что не позволяет ее разделить и выделить целевой продукт на последующих стадиях. Снижение концентрации раствора ниже 29 мас. % приводит к образованию разбавленных растворов, что требует введения дополнительной стадии упарки раствора.

Как установлено в результате экспериментов, введение флокулянта Praestol 2515 в виде раствора с концентрацией 0,1-1,0 % приводит к увеличению размера частиц нерастворимых примесей и, как следствие, интенсификации процесса фильтрации, повышению качества продукта за счет исключения проскока тонкодисперсных фракций.

Повышение температуры сушки свыше 45 °С приводит к дегидратации и потере кристаллизационной воды, содержащейся в составе целевого продукта. Снижение температуры сушки ниже 40 °С приводит к снижению скорости сушки (удалению свободной влаги). Образующийся маточный раствор и промывные воды полностью возвращаются на стадию разложения доломита, что обеспечивает организацию замкнутого технологического цикла и улучшение технико-экономических показателей процесса.

Полученный положительный эффект при проведении процесса, согласно предлагаемому способу, не является очевидным и мог быть установлен только в результате проведенных экспериментальных исследований.

Возможность реализации разработанной технологии подтверждена результатами лабораторных исследований, проведенных авторами на базе БГТУ, и опытно-промышленных испытаний, проведенных на базе ОАО "Гомельский химический завод" с исполь-

зованием реального сырья и имеющегося на предприятии оборудования и иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1.

К суспензии муки известняковой (доломитовой) в растворе сульфата магния, приготовленной смешением 50 г муки известняковой (доломитовой), 136 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и 157 г H_2O , добавляют 52 г 96 %-й серной кислоты. Процесс разложения муки известняковой (доломитовой) проводят при температуре 70 °С в течение 3,5 ч. Полученную суспензию фильтруют, осадок гипса промывают горячей водой, основной фильтрат с концентрацией $MgSO_4$ 29,2 % подвергают кристаллизации при самопроизвольном охлаждении до температуры 20 °С. Полученные кристаллы $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ отделяют фильтрованием и высушивают при комнатной температуре. Выход продукта составляет 48,3 г, содержание в продукте $MgSO_4$ - 52,4 %. Маточный раствор после фильтрации кристаллов и промывной фильтрат от промывки осадка гипса темного цвета, мутные. Их используют для приготовления суспензии муки известняковой (доломитовой) в опыте, описанном в примере 2.

Пример 2.

К суспензии муки известняковой (доломитовой) в растворе сульфата магния, приготовленной смешением 50 г муки известняковой (доломитовой), 146 г маточного раствора, содержащего 24 % $MgSO_4$, 72 г промывного фильтрата, полученных в опыте, описанном в примере 1, 36 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и 49 г H_2O , добавляют 41,5 г 96 %-й серной кислоты. Процесс разложения муки известняковой (доломитовой) проводят при температуре 70 °С в течение 2,5 ч. Полученную суспензию фильтруют, осадок гипса промывают горячей водой, основной фильтрат с концентрацией $MgSO_4$ 29,1 % подвергают кристаллизации при самопроизвольном охлаждении до температуры 20 °С. Полученные кристаллы отделяют фильтрованием и высушивают при комнатной температуре. Выход продукта составляет 44,2 г, содержание в продукте $MgSO_4$ - 49,0 %.

Пример 3.

К суспензии муки известняковой (доломитовой) в растворе сульфата магния, приготовленной смешением 10 г муки известняковой (доломитовой), 20 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и 37 г H_2O , добавляют 11 г 96 %-й серной кислоты. Процесс разложения муки известняковой (доломитовой) проводят при температуре 70 °С в течение 1 ч. Полученную суспензию фильтруют через фильтровальную ткань ВФ-21. Параллельно проводят опыт при аналогичных условиях, но после разложения перед фильтрацией в суспензию вводят флокулянт Praestol 2515 в количестве 0,5-1 кг на 1 т доломита в виде раствора с концентрацией 0,1-1,0 %. При фильтрации суспензии, полученной без добавки флокулянта, и последующей промывке осадка наблюдается проскок темного осадка в основной и промывной фильтрат, вследствие чего происходит ухудшение качества продукта. При добавлении флокулянта наблюдается образование флокул и отделившейся от них жидкой фазы. Фильтрация сфлокулированной суспензии протекает без проскока мелкой фракции темного цвета в фильтрат. Осадок, образующийся при сернокислотном разложении муки известняковой (доломитовой) без введения флокулянта, является полидисперсным и включает частицы с размерами от 0,1 до 500 мкм. При добавлении флокулянта фракционный состав частиц резко сужается. Мелкие фракции с размером частиц до 5 мкм практически исчезают за счет флокуляции, и размер частиц основной фракции находится в интервале 5-30 мкм.

Пример 4.

К суспензии муки известняковой (доломитовой) в растворе сульфата магния, приготовленной смешением 519 кг муки известняковой (доломитовой) и 1874 кг 25 %-го раствора $MgSO_4$, добавляют 2 л пеногасителя NovoFoam 6015 и 457 кг 93,4 %-й серной кислоты. Процесс разложения муки известняковой (доломитовой) проводят в каскаде трех реакторов при температуре 75 °С до достижения pH 4,5. Полученную суспензию фильтруют на нутч-филт্রে при температуре 65 °С с трехкратной противоточной промывкой осадка гипса горячей водой. Основной фильтрат с концентрацией сульфата магния 31 %

BY 18888 C1 2014.12.30

охлаждают в кристаллизаторе до температуры 25 °С. Образовавшуюся при кристаллизации суспензию подают на нутч-фильтр, где происходит разделение влажных кристаллов и маточного раствора. Влажные кристаллы высушивают на воздухе. Выход высушенного продукта составляет 372 кг, содержание в готовом продукте $MgSO_4$ - 49,2 %. По данным рентгенофазового анализа продукт представляет собой гептагидрат сульфата магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Маточный раствор сульфата магния и промывной фильтрат от промывки гипса возвращают в цикл для приготовления суспензии муки известняковой (доломитовой).

Пример 5.

К суспензии муки известняковой (доломитовой) в растворе сульфата магния, приготовленной смешением 430 кг муки известняковой (доломитовой) и 1890 кг 25 %-го раствора $MgSO_4$, добавляют 2 л пеногасителя NovoFoam 6015 и 436 кг 93,8 %-й серной кислоты. Процесс сернокислотного разложения муки известняковой (доломитовой) проводят при температуре 72 °С до достижения pH 2,7. Полученную суспензию фильтруют на нутч-фильтре при температуре 62 °С с трехкратной противоточной промывкой осадка гипса горячей водой. Основной фильтрат с концентрацией сульфата магния 29 % охлаждают в кристаллизаторе до температуры 25 °С. Образовавшуюся при кристаллизации суспензию подают на нутч-фильтр, где происходит разделение влажных кристаллов и маточного раствора. Влажные кристаллы высушивают. Выход высушенного продукта составляет 459 кг, содержание в готовом продукте $MgSO_4$ - 48,5 %. По данным рентгенофазового анализа продукт представляет собой гептагидрат сульфата магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Маточный раствор сульфата магния из центрифуги и промывной фильтрат от промывки гипса возвращают в цикл для приготовления суспензии муки известняковой (доломитовой).

Реализация предлагаемого способа получения сульфата магния обеспечивает упрощение процесса по сравнению с прототипом за счет исключения двух технологических стадий: упарки маточного раствора в выпарных аппаратах и сушки побочного продукта, содержащего 28-30 % MgO в аппарате кипящего слоя. Кроме того, необходимость охлаждения раствора до температуры менее 15° потребует введения дополнительной стадии захлаживания оборотной воды, используемой в теплообменных аппаратах в качестве хладагента. Исключение энергоемких стадий упарки маточного раствора и сушки побочного продукта в предлагаемом способе обеспечивает снижение энергетических затрат по сравнению с прототипом.

Практическая реализация изобретения может быть осуществлена на предприятиях по производству минеральных удобрений, в частности на Гомельском химическом заводе.

Источники информации:

1. Позин М.Е. Технология минеральных солей: в 2-х ч. Ч. 1. - Л.: Химия, 1970. - 792 с.
2. RU 2104936, МПК С 01F 5/40, 1998 (прототип).