RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **229861** (13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **409814**

(22) Data zgłoszenia: **16.10.2014**

(51) Int.Cl.
C01B 21/48 (2006.01)
C01B 32/60 (2017.01)

(54) **Sposób równoczesnego otrzymywania roztworu azotanu sodu i zasadowego węglanu magnezu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
25.04.2016 BUP 09/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.08.2018 WUP 08/18

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL
ZAKŁADY MAGNEZYTOWE ROPCZYCE SPÓŁKA AKCYJNA, Ropczyce, PL
ALWERNIA SPÓŁKA AKCYJNA, Alwernia, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
JACEK SZCZERBA, Kraków, PL
LESZEK URBAŃCZYK, Chrzanów, PL
WIESŁAW WANTUCH, Libiąż, PL
JERZY LIS, Skawina, PL
MARCIN FIGURA, Kraków, PL
DOMINIKA MADEJ, Skała, PL
MARIA MAJKA-WANTUCH, Libiąż, PL
AGNIESZKA KURZAŃSKA, Kwaczała, PL

PL 229861 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób równoczesnego otrzymywania roztworu azotanu sodu, przeznaczonego głównie do produkcji saletry potasowej oraz zasadowego węglanu magnezu o obniżonej zawartości związków wapnia, przeznaczonego głównie dla przemysłu materiałów ogniotrwałych.

Krajowa produkcja saletry potasowej oparta była głównie o uboczny azotan sodu, powstający przy produkcji kwasu azotowego w procesie alkalicznej końcowej absorpcji tlenków azotu. Po unowocześnieniu technologii, odlotowe tlenki azotu są katalitycznie redukowane do azotu eliminując podstawowy półprodukt do wytwarzania KNO_3, a alternatywą jest bezpośrednia synteza $NaNO_3$ z kwasu azotowego i sody kalcynowanej, co znacznie podraża koszty produkcji. W polskim opisie patentowym nr 45 895 opisany jest sposób otrzymywania saletry potasowej w drodze reakcji podwójnej wymiany pomiędzy azotanem sodu i chlorkiem potasowym. Zgodnie z przedmiotowym wynalazkiem wysokiej jakości saletrę potasową otrzymuje się w drodze głębokiego zatężenia wodnego roztworu $NaNO_3$ i KCl i oddzieleniu wytrąconego chlorku sodu w temperaturze bliskiej 115°C. Otrzymany filtrat poddaje się niewielkiemu rozcieńczeniu, a następnie wykrystalizowuje saletrę potasową w temperaturze 25°C. Dobry i wydajny rozdział soli od saletry uzyskuje się dzięki bardzo dużej zależności rozpuszczalności azotanu potasowego od temperatury i prawie stałej rozpuszczalności chlorku sodu w wodzie w szerokim zakresie temperatury. Znane są także inne podobne metody polegające na reakcji wymiany azotanów wapnia lub magnezu z chlorkiem potasu prowadzące odpowiednio do otrzymania azotanu potasu i chlorku wapnia lub magnezu. W metodach tych wykorzystuje się najniższą rozpuszczalność azotanu potasowego w niskich temperaturach, jednakże wydzielenie z takich układów z dobrą wydajnością czystych soli jest trudniejsze niż w metodzie z azotanem sodu i chlorkiem potasu.

Podstawowym surowcem dla przemysłu materiałów ogniotrwałych jest tlenek magnezu po spiekaniu lub topieniu, który dodatkowo spiekany z tlenkiem glinu, tlenkiem chromu lub w innych kombinacjach, pozwala uzyskać związki spinelowe wykazujące wysoką odporność na temperaturę i czynniki chemiczne przy zachowaniu wytrzymałości mechanicznej. Tlenkowy surowiec magnezu przeznaczony do wytwarzania takich wyrobów powinien być odpowiedniej jakości, a zwłaszcza zawartość tlenku wapnia nie powinna przekraczać w nim 2,5% masowych, ponieważ większe zawartości wpływają na zdecydowane pogorszenie jakości wyrobów. W amerykańskim opisie patentowym US 4370422 ujawniono chemiczny sposób produkcji tlenku magnezu, polegający na wytrąceniu z wody morskiej wodorotlenku magnezu przy użyciu kalcynowanego dolomitu, przy zachowaniu proporcji (MgO + CaO): MgCl w zakresie od 0,66:1 do 0,05:1 i w temperaturze poniżej 90°C. Wytrącony wodorotlenek poddaje się operacji filtracji, suszenia w temperaturze nie wyższej niż 200°C, a następnie kalcynacji w temperaturze 1200°C i uzyskuje tlenek magnezu zawierający 98% masowych MgO. Kolejny sposób otrzymywania wysokiej czystości tlenku magnezu przedstawiony jest w amerykańskim opisie patentowym US 4100254, który polega na rozpuszczeniu zanieczyszczonych magnezytów w kwasie solnym i oddzieleniu zanieczyszczeń z otrzymanego roztworu chlorku magnezu. Oczyszczone roztwory poddaje się procesowi zatężania połączonego z odzyskiem HCl, a następnie po wytrąceniu z nich związków wapnia w postaci gipsu, kieruje do procesu suszenia rozpyłowego i kalcynacji, otrzymując tlenek magnezu. Opisane metody wytwarzania tlenku magnezu wymagają dużego wkładu energetycznego, a gotowy produkt uzyskuje się w drodze realizacji wielu operacji jednostkowych. W polskim opisie patentowym nr 162 421 przedstawiono sposób otrzymywania zasadowego węglanu magnezu przy użyciu takich surowców, jak prażony dolomit, wodorowęglan sodu i dwutlenek węgla. W pierwszym etapie w rozcieńczonej zawiesinie prażonego dolomitu działaniem wodorowęglanu wytwarza się wodorotlenek i węglan sodu i oddziela w postaci klarownego roztworu od osadu, który po sporządzeniu rozcieńczonej zawiesiny poddaje się karbonizacji z dodatkiem wodorowęglanu sodu i otrzymuje po rozdzieleniu osad, głównie węglanu wapnia i roztwór, głównie wodorowęglanu magnezu i pozostałego wodorowęglanu sodu. Tak otrzymany roztwór łączy się z roztworem otrzymanym w pierwszym etapie procesu i wytrąca zasadowy węglan magnezu, przy czym oddzielone od osadu roztwory zawraca się w równych częściach do sporządzania zawiesiny prażonego dolomitu i zawiesiny osadu do karbonizacji uzupełniając przed rozdziałem wodorowęglanem sodu w ilości pokrywającej straty. Proces prowadzony jest na bardzo rozcieńczonych mediach. W przytoczonym w opisie przykładzie uzyskanie około 100 kg zasadowego węglanu magnezu wymaga przefiltrowania około 6 m^3 zawiesiny, co znacząco wpływa na koszty uzyskania produktu. Znane są z literatury przykłady otrzymywania zasadowego węglanu magnezu z mocno rozcieńczonych roztworów wodnych, zwłaszcza chlorku magnezu i azotanu magnezu, pozwalające przy użyciu

węglanu sodu i wysokiej czystości surowców otrzymać farmaceutycznej lub odczynnikowej jakości zasadowy węglan sodu. Problem stanowią uboczne bardzo rozcieńczone roztwory azotanu sodu i chlorku sodu.

Istota sposobu równoczesnego otrzymywania roztworu azotanu sodu i zasadowego węglanu magnezu, realizowanego w reakcji wymiany pomiędzy węglanem sodu i azotanem magnezu, otrzymywanym w znanym procesie rozkładu magnezytów w formie węglanowej lub tlenkowej kwasem azotowym polega na tym, że stężony wodny roztwór azotanu magnezu, zawierający 37 do 42% masowych $Mg(NO_3)_2$ i o pH wynoszącym 5,5 do 6,5, rozcieńcza się do stężenia 17 do 21% masowych $Mg(NO_3)_2$, a wytrącone w trakcie rozcieńczania zanieczyszczenia oddziela się od roztworu w drodze filtracji. Następnie do oczyszczonego roztworu azotanu magnezu poddawanego mieszaniu wprowadza się stałym strumieniem przez okres 30 do 120 minut zawiesinę sody kalcynowanej, a otrzymaną zawiesinę od momentu zakończenia dozowania sody miesza się jeszcze przez okres 60 do 120 minut, po czym zawiesinę poddaje się procesowi filtracji, otrzymując czysty roztwór azotanu sodu oraz osad w postaci zasadowego węglanu magnezu, który poddaje się przemywaniu, przy czym filtrat stanowi czysty roztwór azotanu sodu. Operacje rozcieńczania, strącania i filtracji przeprowadza się w temperaturze otoczenia.

Korzystnie odfiltrowany osad zasadowego węglanu magnezu przemywa się trzykrotnie, używając: do pierwszego przemycia popłuczyny z drugiego mycia osadu, do drugiego przemycia popłuczyny z pierwszego przemycia, a do trzeciego ostatniego przemycia czystą wodę, korzystnie zdemineralizowaną. Korzystnie do rozcieńczania wyjściowego stężonego roztworu azotanu magnezu stosuje się niezbędną ilość popłuczyn otrzymanych z pierwszego przemycia zasadowego węglanu magnezu oddzielonego w procesie filtracji.

Korzystnie do sporządzania zawiesiny sody kalcynowanej używa się pozostałej ilości popłuczyn z pierwszego przemycia osadu zasadowego węglanu magnezu, a sporządzona zawiesina zawiera 3 do 5% stechiometrycznego nadmiaru węglanu sodu w odniesieniu do strącanych jonów magnezu.

Korzystnie do rozcieńczonego roztworu azotanu magnezu przed filtracją wprowadza się taką ilość sody kalcynowanej lub wodorotlenku sodu, aby pH = 8,0–8,2.

Niniejszy wynalazek pozwala przy zachowaniu zbliżonych ilości kwasu azotowego i sody kalcynowanej uzyskać w sposób pośredni azotan sodu o stężeniu 25 do 30% masowych i jednocześnie wytworzyć z zanieczyszczonych naturalnych lub palonych magnezytów wysokiej czystości zasadowy węglan magnezu, zwłaszcza dla przemysłu materiałów ogniotrwałych. Kwas azotowy według przedstawianego rozwiązania zastosowany jest, zamiast do bezpośredniej reakcji wymiany z sodą, do procesu rozkładu magnezytów z wytworzeniem rozpuszczalnego w wodzie azotanu magnezu, co umożliwia uzyskanie w procesie filtracji czystych stężonych roztworów azotanu magnezu i usunięcia większości zanieczyszczeń występujących w naturalnych magnezytach w postaci stałego osadu filtracyjnego, który stanowi doskonały nośnik związków magnezu, żelaza i manganu i wykorzystany jest w produkcji granulowanych wieloskładnikowych nawozów mineralnych typu PK i NPK. Głównym zanieczyszczeniem naturalnych magnezytów są związki wapnia, które niestety w procesie trawienia kwasem azotowym przechodzą do roztworu w postaci azotanu wapnia. Tlenek magnezu przeznaczony do produkcji wysokiej jakości zasadowych materiałów ogniotrwałych nie może zawierać więcej niż 2,5% wagowych CaO, większe zawartości prowadzą do tworzenia się w procesie spiekania związków obniżających jakość wyrobów. W trakcie badań i prób nieoczekiwanie stwierdzono, że podczas rozcieńczania wyjściowych stężonych roztworów azotanu magnezu wodą następuje gwałtowne podwyższenie pH roztworu i wytrącenie większości jonów wapnia w postaci wodorotlenku wapniowego. Odfiltrowane od wytrąconego osadu roztwory pozwalają na uzyskanie zasadowego węglanu magnezu, który po wyprażeniu w temperaturze 900–1000°C zawiera 1,5–2,0% masowych CaO i 97–98% masowych MgO. Odfiltrowany osad zasadowego węglanu sodu wymaga skutecznego odmycia od jonów azotanowych i sodu, co w niniejszym wynalazku realizowane jest poprzez trzykrotne przemywanie. W trzecim ostatnim przemyciu używana jest czysta, najkorzystniej zdemineralizowana woda, a otrzymane popłuczyny kierowane są do drugiego przemycia wytrąconego zasadowego węglanu sodu, natomiast popłuczyny z drugiego przemycia kieruję się do pierwszego przemycia, a otrzymane popłuczyny pierwsze służą do rozcieńczania stężonych wyjściowych roztworów azotanu magnezu w celu wytrącenia związków wapnia i do sporządzenia zawiesiny sody kalcynowanej niezbędnej do strącenia zasadowego węglanu sodu. Sposób według wynalazku pozwala na równoczesne uzyskanie dwóch produktów, przy czym wiodącym produktem jest roztwór azotanu sodu o optymalnym stężeniu do wytworzenia saletry potasowej w drodze konwersji ze stałym chlorkiem potasu, natomiast zasadowy węglan magnezu jako pełnowartościowy produkt pozwala na znaczące obniżenie kosztów wytworzenia KNO_3.

P r z y k ł a d

75 kg wodnego roztworu azotanu magnezu o pH = 6,2, zawierającego 22,3 kg $Mg(NO_3)_2$, pochodzącego z procesu rozkładu magnezytów kwasem azotowym, wprowadza się do pierwszego mieszalnika, w którym znajduje się 75 kg popłuczyn z pierwszego przemycia osadu zasadowego węglanu magnezu otrzymanego w poprzedniej szarży produkcyjnej. Całość miesza się 50 minut, a następnie na drodze filtracji oddziela się 0,7 kg mokrego osadu wytrąconego wodorotlenku wapnia, a otrzymany klarowny roztwór wykazujący pH równe 8,1 kieruje się do reaktora strącania zasadowego węglanu magnezu. Z kolei do drugiego mieszalnika wprowadza się 23 kg sody kalcynowanej o zawartości 98% masowych Na_2NO_3, w którym znajduje się pozostała ilość popłuczyn z pierwszego przemycia w ilości 107 kg i miesza się do uzyskania jednorodnej zawiesiny. Otrzymaną zawiesinę w ilości 130 kg dozuje się stałym strumieniem w czasie 90 minut do roztworu azotanu magnezu, znajdującego się w reaktorze strącania, miesza się jeszcze przez 120 minut, a następnie filtruje otrzymując klarowny czysty roztwór azotanu sodu w ilości 118 kg, który zawiera 33,5 kg $NaNO_3$ i niewielką ilość związków magnezu oraz mokry osad zasadowego węglanu magnezu, który następnie poddaje się trzykrotnemu przemyciu. Do pierwszego przemycia kieruje się popłuczyny w ilości 144 kg powstałe z drugiego mycia placka, do drugiego przemycia stosuje się popłuczyny w ilości 142 kg otrzymane z trzeciego przemycia osadu, a do trzeciego, ostatniego przemycia używa się czystej zdemineralizowanej wody w ilości 100 kg. Popłuczyny pierwsze w ilości 208 kg pozostawia się do rozcieńczania wyjściowych roztworów azotanu magnezu i sporządzenia zawiesiny sody w następnej szarży produkcyjnej. Po trzykrotnym przemyciu otrzymuje się 68 kg wilgotnego osadu w postaci placka, z którego po wyprażeniu w temperaturze 950–1000°C otrzymuje się 7,9 kg tlenku magnezu z udziałem: 2,2% związków wapnia w przeliczeniu na CaO, 357 ppm związków sodu w przeliczeniu na Na, 82 ppm związków manganu w przeliczeniu na Mn, 38,3 ppm związków żelaza w przeliczeniu na Fe.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób równoczesnego otrzymywania roztworu azotanu sodu i zasadowego węglanu magnezu, realizowanego w reakcji wymiany pomiędzy węglanem sodu i azotanem magnezu, otrzymywanym w znanym procesie rozkładu magnezytów w formie węglanowej lub tlenkowej kwasem azotowym, **znamienny tym**, że stężony wodny roztwór azotanu magnezu, zawierający 37 do 42% masowych $Mg(NO_3)_2$ i o pH wynoszącym 5,5 do 6,5, rozcieńcza się do stężenia 17 do 21 % masowych $Mg(NO_3)_2$, a wytrącone w trakcie rozcieńczania zanieczyszczenia oddziela się od roztworu w drodze filtracji, a następnie do oczyszczonego roztworu azotanu magnezu poddawanego mieszaniu wprowadza się stałym strumieniem przez okres 30 do 120 minut zawiesinę sody kalcynowanej, a otrzymaną zawiesinę od momentu zakończenia dozowania sody miesza się jeszcze przez okres 60 do 120 minut, po czym zawiesinę poddaje się procesowi filtracji, otrzymując czysty roztwór azotanu sodu oraz osad w postaci zasadowego węglanu magnezu, który poddaje się przemywaniu, przy czym operacje rozcieńczania, strącania i filtracji przeprowadza się w temperaturze otoczenia.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odfiltrowany osad zasadowego węglanu magnezu przemywa się trzykrotnie, używając: do pierwszego przemycia popłuczyny z drugiego mycia osadu, do drugiego przemycia popłuczyny z pierwszego przemycia, a do trzeciego ostatniego przemycia czystą wodę, korzystnie zdemineralizowaną.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do rozcieńczania wyjściowego stężonego roztworu azotanu magnezu stosuje się niezbędną ilość popłuczyn otrzymanych z pierwszego przemycia zasadowego węglanu magnezu oddzielonego w procesie filtracji.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do sporządzania zawiesiny sody kalcynowanej używa się pozostałej ilości popłuczyn z pierwszego przemycia osadu zasadowego węglanu magnezu, a sporządzona zawiesina zawiera 3 do 5% stechiometrycznego nadmiaru węglanu sodu w odniesieniu do strącanych jonów magnezu.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do rozcieńczonego roztworu azotanu magnezu przed filtracją wprowadza się taką ilość sody kalcynowanej lub wodorotlenku sodu, aby pH = 8,0–8,2.

Departament Wydawnictw UPRP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)