RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **231745**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **409847**

(22) Data zgłoszenia: **20.10.2014**

(51) Int.Cl.
C01B 21/48 (2006.01)
C01F 5/24 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania azotanu wapnia i wodorotlenku magnezu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
25.04.2016 BUP 09/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.03.2019 WUP 03/19

(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
ZBIGNIEW PĘDZICH, Kraków, PL
MARIA MAJKA-WANTUCH, Libiąż, PL
AGNIESZKA KURZAŃSKA, Kwaczała, PL

PL 231745 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania w jednym procesie produkcyjnym azotanu wapnia i wodorotlenku magnezu z takich surowców jak: kwas azotowy, dolomit naturalny w postaci węglanowej i prażony dolomit kaustyczny. Azotan wapniowy znajduje zastosowanie głównie jako nawóz dolistny w rolnictwie i sadownictwie, a dobrej wysokiej czystości wodorotlenek magnezu przeznaczony jest zwłaszcza dla przemysłu materiałów ogniotrwałych. Wytworzony wodorotlenek magnezu może być także surowcem wyjściowym do produkcji innych związków magnezu, takich jak siarczan i azotan magnezu, które stosuje się jako nawozy specjalistyczne.

Metody wytwarzania azotanu wapnia stosowane przez największych krajowych producentów przedstawione zostały w opracowaniu „Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce" wydanym w 2005 roku w Warszawie przez Ministerstwo Środowiska. W części tego opracowania pt. „Przemysł Wielkotonażowych Chemikaliów Nieorganicznych, Amoniaku, Kwasów i Nawozów Sztucznych, Wersja II" opisano sposób produkcji azotanu wapnia, który polega na trawieniu w bezciśnieniowym przepływowym reaktorze w temperaturze około 70°C kamienia wapiennego w postaci kawałków kwasem azotowym, przy czym od góry podawany jest wapień, natomiast od dołu kwas azotowy, a uzyskana zawiesina podawana jest do neutralizatora, gdzie przy użyciu amoniaku korygowane jest pH otrzymanej zawiesiny. Następnie w drodze filtracji oddziela się zanieczyszczenia i otrzymuje roztwór azotanu wapnia, który zatęża się, a następnie podaje na krystalizator taśmowy otrzymując płatkowany azotan wapnia $Ca(NO_3)_2$ 2,5 H_2O.

Inni krajowi producenci zamiast węglanowej formy surowca wapiennego stosują formę wodorotlenkową w postaci wapna hydratyzowanego, co pozwala na uniknięcie emisji CO_2 i zwiększenie wydajności wytwarzania roztworu azotanu wapnia. W przedmiotowym opracowaniu opisano także sposób otrzymywania roztworu azotanu wapniowo-magnezowego wytwarzanego z mączki dolomitowej i kwasu azotowego. W wyniku reakcji między tymi surowcami powstają azotany wapnia i magnezu, a zanieczyszczenia pochodzące z dolomitu tworzą trudno rozpuszczalne związki takie jak: SiO_2, wodorotlenek żelaza i glinu oraz inne. Roztwarzanie dolomitu prowadzi się w środowisku słabo kwaśnym, a otrzymany roztwór zobojętnia amoniakiem i w drodze sedymentacji i filtracji oddziela wytrącone zanieczyszczenia. Roztwór jest produktem końcowym stosowanym w sadownictwie i ogrodnictwie jako nawóz dolistny.

Wysokiej jakości wodorotlenek magnezu w ilościach przemysłowych przetwarzany jest w drodze prażenia na tlenek magnezu, który stosowany jest jako samodzielny lub główny składnik w produkcji materiałów ogniotrwałych. Tlenkowy surowiec magnezowy przeznaczony do wytwarzania takich wyrobów nie powinien zawierać większych zawartości tlenku wapnia, które wpływają na zdecydowane pogorszenie jakości wyrobów. W amerykańskim opisie patentowym US 4370422 ujawniono chemiczny sposób otrzymywania wodorotlenku magnezu, po wyprażeniu którego uzyskuje się wysokiej jakości tlenek magnezu. Sposób ten polega na wytrąceniu z wody morskiej przy użyciu kalcynowanego dolomitu wodorotlenku magnezu, który następnie poddaje się operacji filtracji, suszenia i kalcynacji w temperaturze 1200°C, uzyskując tlenek magnezu zawierający 98% masowych MgO. Uzyskanie 1000 kg tlenku magnezu wymaga przerobu około 600 000 kg wody morskiej, zawierającej 0,4% masowych $MgCl_2$. Kolejny sposób, przedstawiony w amerykańskim opisie patentowym US 4100254, 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.

Niedogodnością powyżej opisanych metod wytwarzania tlenku magnezu jest to, że wymagają one dużego wkładu energetycznego i realizacji wielu operacji jednostkowych.

Opis patentowy US 2801155 przedstawia sposób otrzymywania tlenku magnezu zawierający 1,6% masowych CaO, oraz użytkowych nawozów azotowych w drodze roztwarzania węglanowej formy dolomitu w kwasie azotowym i wytrącania z nich przy użyciu amoniaku i prażonego dolomitu wodorotlenku magnezu, a istotą rozwiązania jest sposób zagospodarowania popłuczyn powstających z przemywania odfiltrowanego wodorotlenku magnezu. Część popłuczyn służy do rozcieńczania strumienia kwasu azotowego stosowanego przy roztwarzaniu dolomitu, a pozostałą ilość kieruje do produkcji kwasu azotowego, który służy do trawienia dolomitu.

Sposób ten uzależnia wytwarzanie tlenku magnezu od konieczności dysponowania instalacją do produkcji kwasu azotowego, a także nie pozwala na otrzymywanie czystego azotanu wapnia lecz mieszaniny soli wapniowo-amonowej. Ługi macierzyste zawierające azotan wapnia i amonu wymagają zatężenia w celu uzyskania walorów użytkowych.

W opisie patentowym US 2912306 ujawniono sposób otrzymywania tlenku magnezu i azotanu wapnia, który polega na przygotowaniu dwóch strumieni produkcyjnych, przy czym pierwszy otrzymuje się przez gaszenie wypalonego dolomitu rozcieńczonym wodnym roztworem azotanu wapnia pochodzącym z przemycia wodorotlenku magnezu, wytwarzając suche granulki wodorotlenku wapnia i magnezu. Drugi strumień stanowi roztwór azotanów wapnia i magnezu wytworzony przez roztworzenie dolomitu węglanowego w kwasie azotowym. W celu wytworzenia wodorotlenku magnezu obydwa strumienie miesza się i dodatkowo alkalizuje amoniakiem, a następnie odfiltrowuje wodorotlenek magnezu przemywając go dużą ilością wody. Oddzielony w filtracji roztwór macierzysty zawiera głównie azotan wapnia. Popłuczyny kieruje się do gaszenia dolomitu i rozcieńczania kwasu azotowego. Niedogodnością powyższego rozwiązania jest konieczność stosowania w procesie wyselekcjonowanego amorficznego dolomitu, a także dodatkowy węzeł przesiewania i separacji gaszonego dolomitu. Ponadto stosowane amoniaku powoduje, że azotan wapnia zawiera stosunkowe duże ilości azotanu amonu.

Sposób otrzymywania azotanu wapnia i wodorotlenku magnezu, według wynalazku, polega na tym, że do wodnej zawiesiny dolomitu w formie węglanowej, zawierającej 30 do 60% masowych fazy stałej, dozuje się kwas azotowy o stężeniu 50–63% masowych HNO_3 w ilości stechiometrycznej, potrzebnej do przekształcenia zawartych w dolomicie wapnia i magnezu do postaci azotanu wapnia i azotanu magnezu. Proces trawienia prowadzi się w temperaturze od 40 do 80°C, a kwas azotowy dozuje się w sposób równomierny w czasie 40 do 60 minut i miesza od momentu zakończenia dozowania kwasu jeszcze przez okres od 20 do 40 minut, a pod koniec mieszania koryguje się pH zawiesiny do wartości 6,0–6,5 wprowadzając niezbędną ilość wapna hydratyzowanego. Następnie oddziela się od roztworu wytrącone zanieczyszczenia w postaci osadu, otrzymując roztwór azotanu wapnia i magnezu, do którego mieszając wprowadza się w temperaturze 60–80°C w czasie 60–240 minut wodną zawiesinę prażonego dolomitu, po czym otrzymaną zawiesinę poddaje się filtracji uzyskując roztwór azotanu wapnia o stężeniu 40 do 50% masowych $Ca(NO_3)_2$ oraz osad wodorotlenku magnezu, który poddaje się operacji filtracji, co najmniej dwukrotnemu przemyciu oraz wysuszeniu w temperaturze co najmniej 100°C, otrzymując produkt zawierający minimum 98% masowych $Mg(OH)_2$. Do zawiesiny powstałej z roztworzenia dolomitu w kwasie azotowym wprowadza się wapno hydratyzowane w ilości koniecznej do podniesienia pH zawiesiny do wartości mieszczącej się w przedziale od 6,0 do 6,5, a wytrącony wapnem i pozostały z trawienia dolomitu osad oddziela się w drodze filtracji otrzymując czysty wstępnie zneutralizowany roztwór azotanu wapnia i magnezu.

Oddzielony na drodze filtracji osad wodorotlenku magnezu przemywa się co najmniej dwukrotnie, a popłuczyny z drugiego przemycia kieruje się do pierwszego przemycia, popłuczyny z pierwszego przemycia kieruje się do sporządzania wyjściowej zawiesiny dolomitu i do gaszenia prażonego dolomitu, a do ostatniego przemycia używa się czystej wody.

Pozostały po trawieniu dolomitu i wytrącony wapnem hydratyzowanym osad, poddaje się przemyciu wodą, a otrzymane popłuczyny kieruje się do sporządzania zawiesiny prażonego dolomitu, przy czym ilość dodawanej do roztworu zawiesiny dobiera się tak, aby wprowadzane jony wapniowe stanowiły od 93 do 95% masowych z ilości stechiometrycznej w odniesieniu do strącanych jonów magnezowych. Do wytrącania wodorotlenku magnezu zamiast zawiesiny prażonego dolomitu stosuje się wapno hydratyzowane lub wapno palone.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się, równocześnie w jednym procesie produkcyjnym, wodorotlenek magnezu, który po wyprażeniu w temperaturze 950–1000°C stanowi doskonały surowiec dla przemysłu materiałów ogniotrwałych oraz roztwór azotanu wapnia o koncentracji i jakości odpowiadającej roztworom handlowym o nazwie saletra wapniowa, a otrzymany z trawienia dolomitu osad pofiltracyjny wykorzystuje się jako nośnik magnezu, wapnia i azotu przy produkcji nawozów typu NPK. Ponadto otrzymany wodorotlenek magnezu może być także wykorzystywany jako surowiec do produkcji siarczanu lub azotanu magnezu zastępując naturalny magnezyt. Proces ten przebiega w układzie bezściekowym i pozwala na wykorzystanie łatwo dostępnych i tanich krajowych dolomitów do produkcji specjalistycznych nawozów dolistnych w postaci azotanu wapnia, a w oparciu o uboczny wodorotlenek magnezu, także siarczanu i azotanu magnezu, bez konieczności użycia magnezytów.

P r z y k ł a d

Do mieszalnika, w którym znajduje się 660 kg popłuczyn z pierwszego przemycia osadu wodorotlenku magnezu wprowadza się 500 kg dolomitu mielonego w postaci węglanowej, zawierającego 21,4% masowych związków magnezu przeliczonych na MgO oraz 30,0% masowych związków wapnia przeliczonych na CaO i mieszając otrzymuje się zawiesinę w ilości 1160 kg o zawartości fazy stałej wynoszącej 43,1% masowych. Tak sporządzoną zawiesinę poddaje się mieszaniu, podczas którego wprowadza się przez okres 60 minut w sposób równomierny 1200 kg kwasu azotowego o stężeniu 56% masowych HNO_3, a temperaturę reagentów utrzymuje się w przedziale 40 do 60°C. Po zakończeniu dozowania kwasu azotowego zawiesinę miesza się jeszcze przez 20 minut, a następnie dodaje się 15 kg wapna hydratyzowanego zawierającego 70,3% masowych CaO, miesza się jeszcze 15 minut, otrzymując zawiesinę o pH wynoszącym 6,5, którą poddaje się filtracji, a uzyskany osad, zawierający wytrącone zanieczyszczenia, przemywa się wodą w ilości 150 kg. W wyniku trawienia dolomitu kwasem azotowym i zachodzącym reakcjom otrzymano: czysty filtrat, składający się z roztworu azotanu wapnia i azotanu magnezu w ilości 2000 kg, popłuczyny z przemycia osadu w ilości 170 kg oraz 120 kg przemytego osadu o zawartości wilgoci 67,6% wagowych, który poddano wysuszeniu w temperaturze 105°C. Do następnego mieszalnika, w którym znajduje się 200 kg popłuczyn z pierwszego przemycia wodorotlenku magnezu i 170 kg popłuczyn z przemycia osadu po filtracji wytrawionego dolomitu, wprowadza się, mieszając, 210 kg prażonego kaustycznego dolomitu, zawierającego 52,6% masowych związków wapnia w przeliczeniu na CaO i 35,4% masowych związków magnezu w przeliczeniu na MgO, otrzymując zawiesinę w ilości 580 kg. Do kolejnego mieszalnika, pełniącego funkcję reaktora wprowadzono 2000 kg roztworu azotanu wapnia i magnezu, mieszając i utrzymując temperaturę 65 do 70°C, w czasie 180 minut dozuje się zawiesinę kaustycznego dolomitu, uzyskaną w mieszalniku nr 2. Otrzymaną zawiesinę wodorotlenku magnezu w roztworze azotanu wapnia poddaje się operacji filtracji, otrzymując 1710 kg roztworów: azotanu wapnia o gęstości 1425 kg/m^3 oznaczonej w temperaturze 25°C i o stężeniu 14,9% masowych w przeliczeniu na CaO i azotanu magnezu o stężeniu 0,47% masowych w przeliczeniu na MgO oraz 510 kg osadu wodorotlenku magnezu o wilgotności 51,20% masowych oznaczonej w temperaturze 105°C i o stężeniu 33,23% masowych w przeliczeniu na MgO oraz o stężeniu 0,4% masowych związków wapnia w przeliczeniu na CaO. Oddzielony osad wodorotlenku magnezu poddaje się dwukrotnemu przemyciu, przy czym do pierwszego przemycia używa się 620 kg popłuczyn z drugiego przemycia, otrzymując popłuczyny pierwsze w ilości 860 kg, z czego 660 kg kieruje się do sporządzenia wyjściowej wodnej zawiesiny dolomitu, a 200 kg – do przygotowania zawiesiny prażonego dolomitu kaustycznego. Do drugiego przemycia stosuje się czystą wodę w ilości 500 kg i otrzymuje 620 kg popłuczyn pierwszych. Osad po przemyciach poddaje się suszeniu w temperaturze 105°C, otrzymując produkt zawierający 98% masowych $Mg(OH)_2$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania roztworu azotanu wapnia i wodorotlenku magnezu, realizowany w drodze trawienia dolomitu kwasem azotowym w taki sposób, że do wodnej zawiesiny dolomitu w formie węglanowej, zawierającej 30 do 60% masowych fazy stałej, dozuje się kwas azotowy o stężeniu 50 do 63% masowych HNO_3 w ilości stechiometrycznej, potrzebnej do przekształcenia zawartych w dolomicie wapnia i magnezu do postaci azotanu wapnia i azotanu magnezu, przy czym proces trawienia prowadzi się w temperaturze od 40 do 80°C, a kwas azotowy dozuje się w sposób równomierny w czasie 40–60 minut i miesza od momentu zakończenia dozowania kwasu jeszcze przez okres od 20 do 40 minut i pod koniec mieszania koryguje się pH zawiesiny, a następnie oddziela od roztworu wytrącone zanieczyszczenia w postaci osadu, otrzymując roztwór azotanu wapnia i magnezu, do którego mieszając wprowadza się w temperaturze 60–80°C w czasie 60–240 minut wodną zawiesinę prażonego dolomitu, po czym zawiesinę poddaje się filtracji uzyskując roztwór azotanu wapnia o stężeniu 40 do 50% masowych $Ca(NO_3)_2$ oraz osad wodorotlenku magnezu, zawierający minimum 98% masowych $Mg(OH)_2$, **znamienny tym**, że do zawiesiny powstałej z roztworzenia dolomitu w kwasie azotowym wprowadza się wapno hydratyzowane w ilości koniecznej do podniesienia pH zawiesiny do wartości mieszczącej się w przedziale od 6,0 do 6,5, a wytrącony wapnem i pozostały z trawienia dolomitu osad oddziela się w drodze filtracji otrzymując czysty wstępnie

zneutralizowany roztwór azotanu wapnia i magnezu, natomiast oddzielony na drodze filtracji osad wodorotlenku magnezu przemywa się co najmniej dwukrotnie, a popłuczyny z drugiego przemycia kieruje się do pierwszego przemycia, popłuczyny z pierwszego przemycia kieruje się do sporządzania wyjściowej zawiesiny dolomitu i do gaszenia prażonego dolomitu kaustycznego, a do ostatniego przemycia używa się czystej wody.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pozostały po trawieniu dolomitu i wytrącony wapnem hydratyzowanym osad poddaje się przemyciu wodą, a otrzymane popłuczyny kieruje się do sporządzania zawiesiny prażonego dolomitu kaustycznego, przy czym ilość dodawanej do roztworu zawiesiny dobiera się tak, aby wprowadzane jony wapniowe stanowiły od 93 do 95% masowych z ilości stechiometrycznej w odniesieniu do strącanych jonów magnezowych.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do wytrącania wodorotlenku magnezu zamiast zawiesiny prażonego dolomitu kaustycznego stosuje się wapno hydratyzowane lub wapno palone.

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