

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202200064** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.04.28

(51) Int. Cl. **C01F 5/40** (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.03.01

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА МАГНИЯ ИЗ ДОЛОМИТА

(96) 2022/006 (AZ) 2022.03.01

(71) Заявитель:
**МАМЕДОВА ГЮЛЬНУРА
МУСТАФА КЫЗЫ (AZ)**

(72) Изобретатель:

**Мамедова Гюльнура Мустафа кызы,
Гасанов Кахраман Союн оглы,
Джафарова Нахида Али кызы,
Микаилова Мехрибан Рахил кызы
(AZ)**

(57) Изобретение относится к получению минеральных солей, в частности сульфата магния, используемого в качестве компонента удобрений в сельском хозяйстве для увеличения урожайности и качественных показателей сельскохозяйственных культур. Задача изобретения заключается в разработке способа получения сульфата магния, обеспечивающего снижение расхода концентрированной серной кислоты с сохранением высокой степени разложения сырья. Предложен способ получения сульфата магния, который включает приготовление суспензии доломита в 40% растворе сульфата аммония, взятого из расчета содержания в растворе сульфат-ионов 60% нормы расхода от стехиометрической, последующее разложение доломита 95% серной кислоты в количестве 40% нормы от стехиометрической при температуре 70-80°C в течении 120-180 мин, фильтрацию полученной суспензии, кристаллизацию и сушку. Предложенный способ сернокислотного разложения доломита позволяет значительно сократить расход концентрированной серной кислоты, за счет использования для приготовления суспензии доломита 40% раствора сульфата аммония, являющегося отходом процесса получения сульфанола.

A1

202200064

202200064

A1

Способ получения сульфат магния из доломита

Изобретение относится к получению минеральных солей, в частности сульфата магния, используемого в качестве компонента удобрений в сельском хозяйстве для увеличения урожайности и качественных показателей сельскохозяйственных культур.

Большинство разработанных способов получения сульфата магния включает сернокислотное разложение магнийсодержащего сырья с последующей фильтрацией и кристаллизацией целевого продукта. Отличие известных способов заключается в приемах выделения примесей, обусловленных составом используемого сырья.

Известен способ получения сульфата магния в котором магнезит растворяют в серной кислоте при рН 8,6-9, скорости подачи концентрированной серной кислоты 1,5-2 кгс/кг MgO и температуре 80-85 С, Для очистки от примесей металлов в реакционную смесь вводят водную суспензию хлорной извести и двуводного гипса при Т:Ж 1:3-4 с последующей выдержкой смеси в течение 5-7 мин (SU 1346581).

Недостатком известного способа является использование концентрированной серной кислоты, низкий коэффициент использования магнезита, высокая энергоемкость процесса сушки разбавленных растворов сульфата магния.

Известен способ получения концентрированного раствора сульфата магния, в котором гипс-магнезиальную массу смешивают с 1,1-1,3-кратным избытком твердого сульфата аммония в течение 1,5-2 ч, прибавляют воду, нагревают до кипения и фильтруют. Процесс проводят при повышенной температуре 80 - 100° С (А.с. №1724576, 5 C01F 5/40.).

Недостаток известного способа заключается в том, что избыток сульфата аммония по мере накопления в растворе приводит к выпадению в осадок

аммошенита ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) - двойной соли сульфата аммония и сульфата магния, усложняющего процесс фильтрования.

Известен способ получения сульфата магния и гипса, в котором водную суспензию доломита концентрацией 20-40 масс.% обрабатывают раствором серной кислоты с концентрацией 50-60 масс, содержащим 1-5 масс.% терефталевой кислоты, а затем раствором серной кислоты с концентрацией 93 масс.%. Разложение на первой стадии ведут отработанной кислотой, являющейся отходом производства химических волокон (патент Белоруссии 16420).

Известный способ решает задачу увеличения размера кристаллов гипса за счет введения терефталевой кислоты на первой стадии обработки доломита разбавленной серной кислотой. Однако в описании не представлены данные о степени разложения доломита и содержании массы сульфата магния в готовом продукте, а также отсутствует указание расхода серной кислоты.

Наиболее близким по технической сущности является способ получения сульфата магния, включающий приготовление суспензии доломита смешением с 25% -ным водным раствором $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, сернокислотное разложение суспензии при температуре 70-80° С, последующее горячее фильтрованием осадка при температуре не менее 60 °С и трехкратную промывку осадка горячей водой с температурой не менее 60°С, охлаждением раствора сульфата магния до 20-25°С и кристаллизацией.

В процессе использована 92% серная кислота, норма расхода серной кислоты 78-86 % от стехиометрии (Получение водорастворимого удобрения-сульфата магния из доломита*. Труды БГТУ, 2016, №3, с.60-68).

Основные показатели процесса: коэффициент разложения 80-96,6 % при различной норме расхода кислоты, коэффициент отмывки гипса 97,0-98,4%; рН фильтра 2,5-4,0 . Получен раствор сульфата магния с массовой долей 30, массовая доля сульфата магния после сушки 48,3%.

Недостатком способа является большой расход концентрированной серной кислоты.

Задача изобретения заключается в разработке способа получения сульфата магния, обеспечивающего снижение расхода концентрированной серной кислоты с сохранением высокой степени разложения сырья.

Поставленная задача достигается предлагаемым способом получения сульфата магния, который включает приготовление суспензии доломита в 40% растворе сульфата аммония, взятого из расчета содержания в растворе сульфат-ионов 60% нормы расхода от стехиометрической, последующее разложение доломита 95% серной кислоты, взятой в количестве 40% нормы от стехиометрической при температуре 70-80°C в течении 120 -180 мин, фильтрацию полученной суспензии, кристаллизацию и сушку.

Новизной изобретения является предварительное приготовление суспензии доломита в 40% растворе сульфата аммония с 60% нормой от стехиометрии, а также разложение доломита H_2SO_4 с нормой расхода 40%.

Для приготовления суспензии доломита использован 40% раствор сульфата аммония, отход Сумгаитского химического комбината с процесса получения сульфонола.

Сырьем для получения сульфата магния является природный доломит месторождения Азербайджанской Республики, состав которого следующий: MgO - 19,5÷20,59%, CaO - 28,5÷29,6%, Fe_2O_3 - 0,5÷1,73%, Al_2O_3 - 0,91÷1,12%, SiO_2 - 2,14÷2,9%, в виде карбонатов: MgCO_3 -43,6%, CaCO_3 -54,08%.

Для разложения доломита использована концентрированная серная кислота 95%, плотность 1,8348 (ГОСТ2184-2013)

Процесс осуществляют следующим образом.

Лабораторный реактор объемом 1 л, снабженный системой подогрева и мешалкой, заполняют 40% раствором сульфата аммония в количестве, обеспечивающем присутствие сульфат-ионов с нормой расхода 60%

от стехиометрической. При температуре 70- 80°C в реактор в течение 5 мин при перемешивании добавляют расчетное количество доломитовой муки, затем для полного разложения доломита в реакционную смесь добавляют 95% серную кислоту с 40% нормой расхода от стехиометрии для полного разложения доломита. Перемешивание продолжают в течение 3 часов. После фильтрования суспензии полученный раствор кристаллизуют и выделяемые центрифугированием кристаллы $MgSO_4$ сушат до влажности 3-5%.

Результаты исследования влияния температуры на разложение доломита сульфатом аммония показали, что максимальная степень разложения достигается при температуре 100 °С. Однако процесс разложения при указанной температуре сопровождается сгущением суспензии, образующейся при разложении, вплоть до полной потери текучести. Введение дополнительного количества жидкой фазы для достижения требуемой текучести приводит к нарушению водного баланса и увеличению затрат на ее последующее удаление. В этой связи процесс был осуществлен в интервале температур 70-80°C.

Пример 1. Лабораторный реактор объемом 1 л, снабженный системой подогрева и мешалкой, заполняют 79,2 г 40%-ного раствора сульфата аммония (60% от стехиометрической нормы) и нагревают до температуры 80°C. В реактор при перемешивании в течение 5 минут добавляют 37,94 доломитовой муки. По окончании добавления расчетного количества доломитовой муки в реакционную смесь добавляют 16,5 г или 10 мл серной кислоты (40% от стехиометрической нормы) с концентрацией 95% для полного разложения доломита. Перемешивание продолжают в течение 120 мин. После фильтрации суспензии полученный раствор кристаллизуют и выделенные центрифугированием, кристаллы сушат до влажности 3-5%:

Степень разложения доломита составила 91, 5%.

Количество сульфата магния в жидкой фазе после разложения доломита составляет 26,3%.

Пример 2. Способ осуществляют в условиях примера 1 при температуре 70°C. Степень разложения доломита составила 90,3%.

Количество сульфата магния в жидкой фазе после разложения доломита составляет 25,8%.

Пример 3.Способ осуществляют в условиях примера 1. После добавления серной кислоты перемешивание продолжали в течение 180 мин.

Степень разложения доломита составила 96,1%.

Количество сульфата магния в жидкой фазе после разложения доломита составляет 30,1%.

Изучение влияния времени разложения на степень разложения доломита определяли по результатам исследования, которое показало, что основное количество сырья разлагается первые 120 мин, обеспечивая максимальное разложение по истечении 180 мин. после которого суспензия загустевает до полной потери текучести. Это объясняется ростом и образованием частиц сульфата кальция, образующихся при разложении доломита, что делает невозможной дальнейшую переработку полученной суспензии. Таким образом, оптимальная продолжительность процесса составляет 120-180 мин.

Влияние использованной нормы расхода сульфата аммония на результат процесса изучали в диапазоне 30-70% нормы расхода от стехиометрии.

Результаты экспериментов представлены в табл. 1

Показатели процесса при температуре 80°C

Таблица 1

Норма расхода (NH ₄) ₂ SO ₄ , масс. %	Норма расхода H ₂ SO ₄	Степень разложения доломита, масс. %		Содержание MgSO ₄ в растворе, масс. %	
		120 мин	180 мин	120 мин	180 мин
30	70	88,1	93,2	24,2	28,4
40	60	88,4	93,9	24,8	28,7
50	50	90,3	95,7	25,4	29,2
60	40	91,5	96,1	26,3	30,1
70	30	88,9	94,3	24,7	28,9

Как показали результаты проведенных экспериментов, оптимальным соотношением нормы расхода сульфата аммония и 95% серной кислоты является 60:40 масс. %. При таком соотношении норм расхода в течение 180 мин при температуре 80°C степень разложения доломита достигла максимальное значение и составила 96,1 % при содержании $MgSO_4$ в растворе, равном 30,1%

Выявленные условия процесса сернокислотного разложения доломита позволяют значительно сократить расход концентрированной серной кислоты, используя при этом отход 40% раствор $(NH_4)_2SO_4$, являющегося отходом производства сульфанола.

Заявитель



Мамедова Гюльнура Мустафа кызы

Формула изобретения

1. Способ получения сульфата магния из доломита, включающий приготовление суспензии доломита в водном растворе сульфата, разложение суспензии доломита концентрированной серной кислотой при температуре 70-80°C, последующую фильтрацию суспензии, кристаллизацию и сушку, отличающийся тем, что для приготовления суспензии доломита используют сульфат аммония из расчета 60 % от стехиометрии сульфат-иона, затем для полного разложения доломита добавляют концентрированную 95% серную кислоту из расчета 40% от стехиометрии в течение 120-180 мин.
2. Способ по п.1 отличающийся тем, что для приготовления суспензии доломита используют 40% раствор сульфата аммония, являющийся отходом производства сульфонола.

Заявитель



Мамедова Гюльнура Мустафа кызы

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202200064

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:
C01F 5/40 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)
C01F 5/00-5/42, C01C 1/00-1/24

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)
Espacenet, ЕАПАТИС, EPOQUE Net, Reaxys, Google

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A, D	ДОРМЕКШИН О.Б. и др. Получение водорастворимого удобрения-сульфата магния из доломита. Труды БГТУ, 2016, N3, с. 60-68	1-2
A	SU 128455 A1 (ВАЛЬДШТЕЙНАС И.З. и др.) 30.11.1959	1-2
A	BY 188888 C1 (УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ "БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ и др.) 30.12.2014	1-2
A	RU 2104935 C1 (ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РАН) 20.02.1998	1-2
A	CS 271510 B1 (MACHO VENDELIN et al.) 12.10.1990	1-2
A	GB 222110 A (ARMAND NIHOUL) 18.12.1924	1-2

☐ последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«Е» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«О» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"Р" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«Х» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

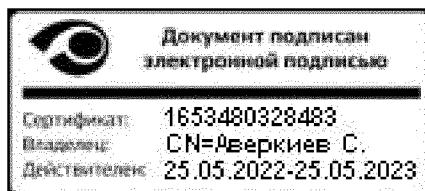
«У» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: 08 ноября 2022 (08.11.2022)

Уполномоченное лицо:
Начальник Управления экспертизы



С.Е. Аверкиев