



Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 40 a, 1/08

Zgłoszono: 02. III. 1965 (P 107 718)

Pierwszeństwo: 11. III. 1964 Austria

MKP C 22 b

Opublikowano: 5. II. 1968

UKD 669. 046. 423

Twórca wynalazku: dypl. inż. dr Friedrich Nemec

Właściciel patentu: Veitscher Magnesitwerke-Actien-Gesellschaft, Wiedeń (Austria)

**Sposób usuwania niepożądanych składników z surowca mineralnego
bogatego w magnez lub z tlenkowego produktu bogatego w tlenek
magnezu**

1

Wynalazek dotyczy sposobu usuwania niepożądanych składników, w szczególności żelaza i manganu, z surowca mineralnego bogatego w mangan jak magnezyt, brejneryt, serpentyn, brucyt, dolomit lub innego, względnie z produktu bogatego w tlenek magnezu otrzymanego z tego surowca przez jego obróbkę w podwyższonych temperaturach. Materiały te stosuje się przede wszystkim do produkcji zasadowych ogniotrwałych materiałów budowlanych jak również do innych celów technicznych.

W następstwie stale wzrastających wymogów stawianych na przykład ogniotrwałym materiałom magnezowym, czynione są stale starania i badania aby z różnych surowców wyjściowych uzyskać najróżnorodniejsze produkty pośrednie lub końcowe, które mogły by być następnie wykorzystane do różnorodnego zastosowania. Dotychczas na przykład, przy produkcji stali, jako wykładziny wysoko obciążonych konwertorów tlenowych stosuje się przede wszystkim cegły magnezowe, których analiza chemiczna powinna wykazywać wysoką zawartość MgO , a niskie zawartości Fe_2O_3 i SiO_2 .

Uzyskane wytwory bogate w MgO uzyskane z wyżej wymienionych mineralnych surowców wyjściowych, jak wykazuje analiza chemiczna posiadają na ogół różne domieszki jak SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 względnie FeO , Al_2O_3 , Mn_3O_4 i inne. Domieszki te pochodzą przeważnie z surowców wyj-

2

ściowych, w których znajdują się bądź to w formie wtrąconej w złożu, bądź też stanowią część składową surowca. W złożach, na przykład naturalnego magnezytu, SiO_2 i CaO stanowią wtrącenia (chlorowce, dolomity, wapienie i inne), podczas gdy żelazo stanowi część składową węglanu magnezu. Wtrącenia dają się usunąć częściowo lub całkowicie drogą przeróbki mechanicznej na przykład przez flotację, rozdzielenie ciężarowe, separację i sortowanie magnetyczne. Sposoby te zawodzą jednak przy usuwaniu domieszek stanowiących część składową surowca.

Z tego powodu zachodzi konieczność szukania drogi pozwalającej na usunięcie domieszek stanowiących część składową jak żelazo i mangan, przy równoczesnej likwidacji zanieczyszczeń występujących w postaci wtrąceń. Istniały dotychczas trudności w znalezieniu sposobu pozwalającego na usunięcie w dostatecznym stopniu domieszek o różnych własnościach, który dał by się zastosować przy wykonywaniu wyrobów ogniotrwałych, kosztem możliwie niskich nakładów.

Dotychczasowe trudności zostały całkowicie rozwiązane dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku, który polega na tym, że przez gorący produkt wyjściowy (możliwie, rozdrobniony), przepuszcza się w postaci gazowej środek zawierający chlor, który odprowadza lotne składniki reakcji a w razie potrzeby zawarte w surowcu resztki chloru usuwa się za pomocą znanych sposobów.

Oczyszczanie materiałów o najróżnorodniejszych własnościach lub tlenków różnych ciał mineralnych za pomocą gazów w tym również za pomocą chloru jest znane w technologii chemicznej. Próbowano już na przykład oczyszczać glinki o zawartości glinu jak boksyt, kaolin lub glinę, które przerabia się na aluminium lub jego stopy, dla usunięcia pewnych składników minerału wyjściowego jak tlenku żelaza i kwasu tytanowego. W tym celu produkt wyjściowy najpierw prażono a następnie częściowo chlorowano posługując się dla przeprowadzenia tego sposobu obrotowymi zbiornikami. Równoczesna obecność środka redukującego na przykład węgla jest tutaj bardzo zalecana. Sposób ten dotyczy jednak obróbki wstępnej surowca, który jest następnie poddawany procesowi metalurgicznemu lub też elektrolizie to jest obróbce, od której oczekuje się dalszego rozdziału na składniki. Dalej wiadomo, że kwarcyt stosowany jako produkt wyjściowy dla cegieł krzemowych udaje się uwolnić od żelaza i innych krzemków płynnych w atmosferze chloru.

Według dotychczasowych rozważań teoretycznych, przewidywano niemożliwość stosowania chlorowania magnezytu i materiałów podobnych bogatych w magnez. Powinnowaństwo chemiczne zanieczyszczeń do chloru jest częściowo mniejsze jak magnezu. Wprawdzie przy działaniu na magnezyt strumieniem chloru, zostaje najpierw związane żelazo, na drugim miejscu mangan i to jedynie w niewielkich ilościach, ale już niekorzystnie na trzecim miejscu wiąże się magnez. Wapń, glin i krzem wiąże się dopiero na dalszym czwartym, piątym względnie szóstym miejscu. Z tego powodu zastosowanie znanych i tanich sposobów oczyszczania przez chlorowanie, do oczyszczania magnezytu zwłaszcza do usunięcia z niego lub zmniejszenia zawartości Fe, Mn, Ca, Al i Si byłoby z ekonomicznego punktu widzenia całkowicie niemożliwe do realizacji.

Dzięki zastosowaniu sposobu oczyszczania według wynalazku polegającego w swej istocie na podgrzewaniu surowego rozdrobnionego magnezytu do temperatury 850—1000°C i przepuszczaniu przez niego gazowego środka, osiągnięto najlepsze nieosiągalne dotąd wyniki pod względem ekonomicznym dla uzyskania pożądaných efektów technicznych.

Okazało się, że dla wielu celów, mianowicie przy wytwarzaniu zasadowych ogniotrwałych materiałów wykładzinowych dla wysokoobciążonych ciepłnie pieców metalurgicznych i specjalnych naczyń, w których wytapia się stal przy dopływie tlenu, pożądaný jest materiał o wysokiej zawartości MgO. W tym przypadku podstawowym warunkiem jest jak najdokładniejsze wyodrębnienie żelaza. Trudnym problemem jest jedynie całkowite usunięcie żelaza, przy zachowaniu możliwie niskich strat magnezu i tym samym MgO. Dalszym warunkiem jest zmniejszenie pozostałych zanieczyszczeń w przypadku magnezytu lub magnezji, zmniejszenie zawartości manganu, krzemu (krzemionki) wapnia i glinu.

Sposób według wynalazku stosuje się w odniesieniu do tych wymienionych na wstępie materia-

łów bogatych w magnez lub tlenki magnezu jeżeli te znajdują się w stanie surowym w postaci ziarnistej i jako kopalina na przykład jako surowy węgiel, lecz również ma zastosowanie do prażonych, spiekanych i stopionych materiałów. Okazało się, że bardzo korzystne jest stosowanie materiału wyjściowego w postaci wysokoaktywnej na przykład jako magnezjum kaustyczne. Jak okazało się niespodziewanie korzystny dla chlorowania zakres temperatury leży w granicach około 800—1100°C, zwłaszcza 850—1000°C, a najkorzystniejszy przy około 900°C. Dla uniknięcia strat ciepłych celowe jest stosowanie chlorowania bezpośrednio po wypalaniu kaustycznym, bez ochładzania produktu jakie może mieć miejsce pomiędzy prowadzonymi procesami. Również zgodnie z wynalazkiem można połączyć proces chlorowania z wypalaniem kaustycznym, w ten sposób, że obie te czynności wykonuje się w tym samym naczyniu na przykład w piecu szybowym lub obrotowym. Jako produkt wyjściowy stosuje się na przykład surowy magnezyt, który przy podanej wyżej temperaturze w następstwie wydzielania CO₂ daje kryształy MgO w postaci najkorzystniejszej do reakcji, umożliwiając specjalnie dobrą reakcję z gazem zawierającym chlor. Sposób oczyszczania magnezytu według wynalazku jest najekonomiczniejszy, ponieważ pozwala na bezpośrednie stosowanie surowego materiału kruszonego i równocześnie w stosunku do gotowego spiekane go wyrobu, pozwala na zaoszczędzenie jednego procesu wypalania.

W odniesieniu do ziarnistości surowca nie stwierdzono przy zastosowaniu sposobu według wynalazku wyraźnej zależności osiągniętego efektu od zastosowanej ziarnistości, można jednak w wyniku przeprowadzonych doświadczeń stwierdzić, że zastosowanie chlorowania zarówno do materiału bardzo drobno rozdrobnionego, jak i do ziarnistości powyżej 20 mm nie jest celowe. Najlepszą ekonomiczność osiąga się przy stosowaniu ziarnistości 5 do 10 mm a także do 15 mm. Drobniejsza ziarnistość surowca wyjściowego nie jest konieczna co jest dodatkową zaletą wynalazku, powodującą obniżenie kosztów przygotowania materiału wyjściowego.

Jako środek chlorujący stosuje się chlor w formie gazowej, gazowy chlorowódór lub czterochlorek węgla. Okazało się dalej, że dla zwiększenia wydajności, celowe jest doprowadzanie strumienia gazu chlorującego w sposób pulsujący. Znaczna część zanieczyszczeń, a specjalnie żelazo i mangan a także część magnezu, tworzy z chlorem produkty reakcji, które zachowują postać gazową przy zachowaniu temperatury chlorowania. Te lotne związki chloru są odprowadzane i osadzają się w miejscach chłodniejszych.

Przez odpowiedni dobór środka gazowego chlorującego i temperatury przy której przebiega reakcja, czasu działania i ilości podawanego gazu, można ustalić najkorzystniejsze warunki procesu dla danego rodzaju lub gatunku surowca wyjściowego w celu osiągnięcia założonych efektów technicznych. Przy zastosowaniu chloru w postaci gazowej reakcja usuwania żelaza przebiega szybciej

i skuteczniej, jednak powstające przy tym chlorki magnezu dają jeszcze stosunkowo duże straty magnezu. Przy zastosowaniu chlorowodoru reakcja przebiega wolniej i mniej selektywnie jednak powstawanie $MgCl_2$ zmniejsza się. Podobne zjawiska zachodzą przy stosowaniu różnych temperatur na przykład przy około $1000^\circ C$ reakcja jest szybsza, lecz tworzy się więcej $MgCl_2$ i $CaCl_2$ niż przy $850-900^\circ C$, gdzie reakcja przebiega wolniej i tworzy się mniej $MgCl_2$ i $CaCl_2$.

Mając do dyspozycji na przykład surowy magnezyt o składzie chemicznym:

SiO_2	0,47%	wagowych
Fe_2O_3	3,21%	"
Al_2O_3	0,54%	"
Mn_2O_4	0,45%	"
CaO	1,88%	"
Reszta tracona	50,36%	"
MgO (pozostała część)	43,09%	"

to dla otrzymania wysokowartościowego spieku magnezu bogatego w MgO , zawierającego jedynie nieznaczną ilość zanieczyszczeń. Obok usunięcia żelaza ważne jest również zmniejszenie zawartości wapnia. W tym przypadku zgodnie z wynalazkiem stosuje się chlor w formie gazowej i przeprowadza się reakcję raczej przy wyższej temperaturze to jest przy około $1000^\circ C$.

Natomiast dla surowego magnezytu o następującym składzie chemicznym:

SiO_2	0,32%	wagowych
Fe_2O_3	3,51%	"
Al_2O_3	0,51%	"
Mn_2O_4	0,53%	"
CaO	0,58%	"
Reszta tracona	50,68%	"
MgO (pozostała część)	43,87	"

przerabianego na wysokowartościowy spiek magnezu, gdzie istotnym celem jest jedynie usunięcie żelaza jak i manganu, zaleca się stosowanie chlorowodoru przy niższej temperaturze to jest przy około $850-900^\circ C$.

Po procesie chlorowania i odprowadzeniu lotnych produktów reakcji, oczyszczony materiał zawiera jeszcze chlor w postaci związanej lub zaabsorbowanej. Jeżeli te pozostałości chloru przeszkadzają przy dalszej obróbce oczyszczonego produktu, co na przykład ma miejsce jeżeli oczyszczony materiał bogaty w MgO ma być przerobiony na spiek magnezu można dalej wydzielić chlor z obrabianego produktu. Wykonuje się to przez dalsze doprowadzenie ciepła w neutralnej atmosferze, a więc przez prażenie w wysokiej temperaturze, aby odgazować wszystkie pozostałe jeszcze związki chloru jak i zaabsorbowany chlor. Istnieje poza tym możliwość zamiany chlorków zawartych w oczyszczonym produkcie na tlenki, przy czym chlorki te mogą mieć postać stałą lub gazową. Uzyskuje się to przez przepuszczanie przez oczyszczony produkt tlenu lub powietrza z parą wodną przy odpowiedniej temperaturze, przy czym odzy-

skuje się MgO i tym samym zmniejsza straty magnezu. Dalsza możliwość usunięcia resztek chloru istnieje przez wymywanie ich na zimno lub gorąco.

Produkty reakcji odłożone w chłodnym miejscu, zwłaszcza chlorki żelaza i manganu jak również inne zawarte, w surowcu wyjściowym chlorki metali, mogą być również przez dalszą obróbkę, na przykład za pomocą tlenu lub pary wodnej, zamienione na tlenki w celu dalszego wykorzystania w przemyśle.

Oczyszczony zgodnie z wynalazkiem magnez ma głównie zastosowanie przy wytwarzaniu wyrobów ogniotrwałych na przykład cegły, zapraw i tym podobnych cechujących się specjalnie wysoką zawartością MgO w granicach 95% i wyższą oraz niską zawartością żelaza, a które mogą być stosowane do wykładania piecy metalurgicznych i podobnych, oraz naczyń w odniesieniu do których stawia się najwyższe wymagania zarówno w odniesieniu do temperatury jak i agresywności atmosfery. W tym celu konieczne jest aby magnez przyjął postać zwartego zagęszczanego spieku. Dla uzyskania zagęszczonego spieku można przyjmując następujący tok postępowania: Oczyszczony i uwolniony od resztek chloru produkt magnezu bardzo drobno miele się i sprasowuje pod wysokim ciśnieniem w kuleczki, brykiety lub kształtki, które następnie wypala się przy bardzo wysokich temperaturach. Temperatura spiekana zależy od czystości to jest od zawartości MgO w materiale i waha się w granicach $2000^\circ C$ i wyżej, a może nawet w szczególnych przypadkach wynosi $2400^\circ C$. Im bardziej zwarty ma być spiek, tym musi być wypalany przy wyższej temperaturze. Dla umożliwienia wypału przy nieco niższych temperaturach, opłaca się dodawać środki przyspieszające spiekanie, przy czym trzeba zwracać uwagę, aby nie wywrzeć ujemnego wpływu na ognioodporność. W ten sposób otrzymany spiek magnezu przerabia się na kształtki lub masy ogniotrwałe wykazujące wybitnie korzystne własności.

Dalsze możliwości stosowania opisanego sposobu według wynalazku, mogą być wykorzystane do usuwania niepożądanych składników, w szczególności żelaza z serpentynu i oliwinu dla uzyskania forsterytu (Mg_2SiO_4), który również może być stosowany jako materiał ogniotrwały, lub też z dolomitu, który może służyć jako środek strącający o niskiej zawartości żelaza przy produkcji magnezu z wody morskiej.

Przykład. Surowy magnezyt o podanym w dalszym ciągu opisu składzie chemicznym, podgrzewa się do temperatury $1000^\circ C$, a następnie przez okres 2 godzin przepuszcza się przez niego chlor w postaci gazowej. Dla usunięcia resztek chloru materiał poddaje się dalszemu prażeniu tak aby odzysk MgO z utworzonego chlorku magnezu nie miał miejsca. Dzięki temu osiągnięto bardzo korzystne wyniki, które są przedstawione przykładowo w podanej niżej tablicy, przy czym zamieszczone w tablicy symbole oznaczają:

- A — skład chemiczny według analizy surowego magnezytu wyjściowego,
 B — skład chemiczny według analizy produktu otrzymanego sposobem według wynalazku z surowego materiału wyjściowego,
 C — różnicę między składami chemicznymi A i B wykazującą ubytek składników przez chlorowanie, odniesiony do całkowitej ilości materiału wyjściowego w %-ch (ciężar całkowitego materiału wyjściowego przyjęto jako 100%),
 D — %-owy ubytek poszczególnych składników (ciężar poszczególnych składników w materiale wyjściowym przyjęto jako 100%),
 E — skład chemiczny według analizy otrzymanego spieku magnezu przez zwykłe spiekanie bez uwzględnienia strat prażenia,
 F — skład chemiczny według analizy otrzymanego spieku magnezu z tego samego materiału wyjściowego przy zastosowaniu sposobu oczyszczania według wynalazku bez uwzględnienia strat prażenia.

(wszystkie dane w procentach wagowych)

	A	B	C	D	E	F
SiO ₂	0,47	0,38	-0,09	19,15	0,95	1,06
Fe ₂ O ₃	3,21	0,09	-3,12	97,2	6,46	0,25
Al ₂ O ₃	0,54	0,28	-0,26	48,1	1,09	0,78
Mn ₃ O ₄	0,45	0,01	-0,44	97,8	0,91	0,03
CaO	1,88	0,43	-1,45	77,2	3,79	1,20
Reszta tracona	50,36	64,26	+13,90	—	—	—
MgO (pozostała część w %)	43,09	34,55	-8,54	19,8	86,80	96,68

Uogólniając wyniki uzyskane z szeregu wykonanych prób i doświadczeń okazało się, że dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku do oczyszczania zwłaszcza surowego magnezytu, wyodrębnia się z niego składniki w następującym stopniu: żelazo i mangan w więcej niż 96%-ach,

- wapń do około 70%, glin do około 50%, krzemionkę do około 20%, magnez maximum do 30% bez zastosowania odzysku MgO. Przy stosowaniu sposobu według wynalazku przeciętny ubytek wagowy (reszta tracona) z magnezytu surowego wynosi około 65%, z tego 50% traci się przy wypalaniu kaustycznym to jest przy usuwaniu CO₂ i około 15% przy chlorowaniu. Uzysk wynosi średnio około 35%. W ten sposób uzysk sposobem chemicznym według wynalazku jest zbliżony do uzysku zwykłego spieku z magnezytu o dużej zawartości żelaza, oddzielanego mechanicznie sposobem magnetycznym, przy którym uzysk przy znacznych kosztach i szeregu trudnościach wynosi również jedynie 30—40%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania niepożądanych składników z surowca mineralnego bogatego w magnez lub tlenkowego produktu bogatego w tlenek magnezu przez chlorowanie rozgrzanego surowca lub produktu i oczyszczanie schlorowanego materiału po odprowadzeniu lotnych produktów reakcji z pozostałego chloru, **znamienny tym**, że proces chlorowania prowadzi się po podgrzaniu surowca lub produktów do temperatury 850—1000°C najkorzystniej do temperatury 900°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gazowy środek chlorujący wprowadza się na rozgrzany materiał wyjściowy w postaci pulsującego strumienia.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się znany zabieg podgrzewania oczyszczonego produktu dla odgazowania pozostałego jeszcze chloru.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że w celu dalszego oczyszczenia produktu stosuje się znany zabieg przepuszczania tlenu lub pary wodnej dla zamiany pozostałych jeszcze chlorków na tlenki.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że z oczyszczonego produktu zawierającego chlor usuwa się go w znany sposób przez wymywanie prowadzone na zimno lub na gorąco.