



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

201 234

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 16 05 78
(21) PV 3132-78

(51) Int. Cl.³ C 04 B 35/06
C 04 B 35/64

(40) Zverejnené 29 02 80

(45) Vydané 01 03 83

(75)

Autor vynálezu SEHNÁLEK FRANTIŠEK DOC. ING. CSc., KOŠICE

STAROŇ JOZEF DOC. ING. CSc., a EICHNER ALEXANDER ING., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby vysokočistého horečnatovápenatého slinku

1

Tento vynález sa týka nového spôsobu výroby vysokočistého horečnatovápenatého slinku pri výrobe čistého magnéziového slinku z domácich magnezitových surovín. Postupom podľa tohto vynálezu sa dosiahne úplnejšieho využitia východiskovej magnezitovej suroviny a získa sa vysokočistý horečnatovápenatý slinok.

Rozširovanie výroby ocele v kyslíkových konvertoroch a elektrických oblúkových peciach je okrem iného podmienené dostupnosťou vhodných žiaruvzdorných materiálov. V priebehu rokov bolo ustálené pre vymurovanie týchto pecných nádob podľa miestnych podmienok používať dolomitové, magnéziové alebo dolomagnéziové materiály spravidla dechtom napájané. Spoločnou podmienkou pre všetky uvedené druhy je minimálny obsah sprievodných znečisťujúcich zložiek kysličníka železitého, kysličníka hlinitého, kysličníka kremičitého a najmä kysličníka boritého.

S rozvojom technológie výroby čistej nízkoboritej magnézie v posledných rokoch dochádza k postupnému prechodu od vymurovávania kyslíkových konvertorov lacnými dolomitovými stavivami k magnéziovým a dolomagnéziovým vymurávkam. Podľa podmienok práce pecnej nádoby, predovšetkým podľa časovej závislosti zmeny kvality trosky sa volí magnéziová alebo dolomagnéziová vymurávka s obsahom až 30 % kysličníka vápenatého. Prvé dolomagnéziové slinky sa začali používať potom, čo bolo preukázané, že pri odstraňovaní kysličníka boritého pri výrobe magnézie z morskej vody prevápňovaním, nie

201 234

je zostatkový zvýšený obsah vápna v magnézii na závalu, ale naopak predlžuje životnosť vymurovky práve v najobtiažnejších podmienkach práce kyslíkových konvertorov a elektrických oblúkových pecí.

Na súčasnej svetovej produkcii čistých magnéziových alebo dolomagnéziových sliniek cca 3 mil. ton za rok, sa podieľajú z 98 % primorské štáty. Výroba týchto materiálov prepracovaním rôzne znečisteného magnezitu nedosiahla zatiaľ väčšieho významu. Okrem všeobecného zistenia, že najintenzívnejší rafinačný efekt majú technológie založené na rozpúšťaní magnéziovej substancie v minerálnych kyselinách, v čistení roztoku a spätnom prevode magnézie do pevného skupenstva, nie sú zatiaľ podmienky optimálnej technológie zreteľne formulované. Hlavným kritériom takýchto hydrometalurgických postupov je čistota produktu, za reálne a žiaduce sa považuje obsah kyslíčnika horečnatého nad 99,5 % pri obsahoch kyslíčnika železitého pod 0,1 %. Pri energetickej náročnosti a zložitosti postupov výroby čistej magnézie z prírodných magnezitov je veľmi dôležité to, že ani vstupná surovina ani produkt neobsahujú bór.

Pre chemické spracovanie na výrobu čistej magnézie sa spravidla ponúkajú podradnejšie magnezitové suroviny s vysokým obsahom kyslíčnika vápenatého, železitého a kremičitého, alebo odpady z úpravy magnezitových surovín.

Jednou z reálnych technológií chemickej výroby magnézie je rozpúšťanie úplne alebo čiastočne kalcinovaného znečisteného magnezitu kyselinou soľnou. Po zoxidovaní v roztoku prítomného železa na trojmocné, úprave pH a filtrácii obsahuje roztok len chloridy horčíka a vápnika. Jeho tepelným rozkladom pri teplotách 600 - 700 °C sa získava magnézia s obsahom chloridu vápenatého a kyselina soľná, ktorá sa vráti do rozpúšťania vstupnej magnezitovej suroviny.

Zmes magnézie a chloridu vápenatého nie je vhodná pre výrobu hutného magnéziového slinku a preto sa musia rozpustné zložky vypierať vodou. Získa sa hydratovaný kyslíčnik horečnatý a zriedený roztok chloridu vápenatého s menším obsahom chloridu horečnatého. Hydratovaný kyslíčnik horečnatý sa potom kalcinuje, briketuje a slinuje na hutný magnéziový slinok. Pracie vody sa odváňujú za použitia kyslíčnika uhličitého (napríklad spalín kalcinačných pecí magnezitu) a prídavku kyslíčnika horečnatého. Vzniká uhličitan vápenatý a uvoľnený chloridový ión z chloridu vápenatého sa viaže s prídávaným kyslíčnikom horečnatým. Filtráciou oddelený uhličitan vápenatý spolu s pridaným nezreagovaným hydratovaným kyslíčnikom horečnatým je odpadom procesu. Odváňnené pracie vody s obsahom chloridu horečnatého sa úplne využijú v procese výroby.

Popísaný technologický postup má prednosti oproti výrobe z morskej vody v tom, že získaný produkt obsahuje viac ako 99,5 % kyslíčnika horečnatého a nie je znečistený kyslíčnikom boritým. Nevýhodou však je jeho pomerne vysoká energetická náročnosť oproti výrobe z morskej vody. Táto náročnosť je navyše zvýraznená tým, že takmer všetok kyslíčnik vápenatý, ktorý do procesu vstupuje s magnezitovou surovinou sa musí odstrániť pomerne zložitou chemickou operáciou, pričom dochádza k stratám užitočnej zložky.

- kysličníka horečnatého.

Podstatou spôsobu výroby vysokočistého horečnatovápenatého slinku podľa tohto vynálezu je výroba dolomagnézie s obsahom 70 - 95 % horečnatého a 5 - 30 % kysličníka vápenatého tak, že sa zmes kysličníka horečnatého a chloridu horečnatého získaná tepelným rozkladom roztoku chloridu horečnatého a vápenatého rozmieša s vodou a sýti kyslíčnikom uhličitým za účelom prevodu chloridu vápenatého na uhličitan vápenatý. Získaná zmes hydroxidu horečnatého a uhličitanu vápenatého sa potom odvodní, kalcinuje, briketuje a vypáli na hutný, vysokočistý horečnatovápenatý slinok. Pri nízkom obsahu chloridu vápenatého v kysličníku horečnatom sa obsah vápna v suspenzii upraví pred alebo počas sytenia kysličníkom uhličitým prídavkom vápenatého mlieka na požadovanú hodnotu pomeru $\text{CaO} : \text{MgO}$ v horečnatom produkte.

Tento postup je možné realizovať tiež tak, že sa kysličníkom uhličitým sýti pracie vody z prania kysličníka horečnatého, obsahujúceho chlorid vápenatý. V tomto prípade sa musí pridať pred alebo počas sytenia kysličníkom uhličitým najmenej stechiometrické množstvo kysličníka alebo hydroxidu horečnatého.

Zrážanie uhličitanu vápenatého kysličníkom uhličitým do emulzie hydratovaného kysličníka horečnatého má okrem iného aj tú výhodu, že vylučovaný uhličitan vápenatý sa vylučuje vo veľmi jemných kryštáloch na čiastočkach hydratizovaného kysličníka horečnatého, čo pri nasledujúcej kalcinácii, briketácii a slinovaní, resp. priamom spracovaní na slinok po tlakovej filtrácii, umožňuje vysoký stupeň homogenizácie zmesi kysličníka vápenatého v kysličníku horečnatom.

Priklad

Pre výrobu vysokočistého horečnatovápenatého slinku bol použitý odpad zo suchej magnetickej separácie magnezitovej suroviny praženej pri teplote 1200 - 1250 °C, s účelom z tohto praženia o priemernom zložení zmesi:

kysličník kremičitý	SiO_2	9,5 %
kysličník vápenatý	CaO	6,7 %
kysličník železitý	Fe_2O_3	5,8 %
kysličník horečnatý	MgO	70,0 %
strata žihaním		7,7 %

Rozpúšťaním tejto suroviny vo vratnej 20 %-nej kyseline síľnej, okysličením brečky chlóróm a úpravou pH prídavkom jemne mletého podielu magnéziového odpadu a filtráciou sa získa roztok chloridov horečnatého a vápenatého s účinnosťou prevodu kysličníka horečnatého do roztoku min. 85 % a kysličníka vápenatého min. 93,5 %. Po zahutnení roztoku na koncentráciu okolo 400 g/l chloridu horečnatého a tepelnom rozklade pri 670 °C bol získaný ľahký kysličník horečnatý s obsahom 9,5 % kysličníka vápenatého vo forme chloridu horečnatého. Získaný kysličník horečnatý s obsahom chloridu vápenatého bol rozmiešaný s vodou v pomere 1 : 5 a po ochladení na teplotu 30 °C prevzdušňovaním bola brečka hydratizovaného kysličníka horečnatého prebublávaná zmesou 20 %

.201 234

kysličníka uhličitého 80 % vzduch po dobu 20 min. tak, že cez brečku prešlo min. trojnásobné množstvo kysličníka uhličitého, vztiahnuté na východiskový obsah chloridu vápenatého. Potom bol pevný podiel brečky odfiltrovaný a premytý vodou. Analýzou kalcinovaného pevného podielu bolo stanovené, že kalcinát obsahuje 7,2 % kysličníka vápenatého a 92,5 % kysličníka horečnatého. Slinovaním výliskov tohto materiálu pri teplote 1 850 °C po dobu 2 h sa získal hutný dolomagnéziový slinok vysokej čistoty.

Vo filtráte a premyvacích vodách bolo 23 % kysličníka vápenatého z východiskovej hodnoty vo forme chloridu vápenatého. Obsah chloridu horečnatého vo filtráte a premyvacej vode bol primeraný prevodu chloridu vápenatého na uhličitán.

Pri neprerušovanom výrobnom procese môžu byť koncentrácie chloridu vápenatého v ľahkom kysličníku horečnatom väčšie o jeho cirkulujúce množstvo a po ustálení procesu sa prakticky všetko rozpustené vápno bude prevádzať pri uhličitánovom zrazení do horečnato-vápenatej zrazeniny.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby vysokočistého horečnatovápenatého slinku postupom tepelného rozkladu roztoku chloridu horečnatého a chloridu vápenatého, vyznačujúci sa tým, že tepelným rozkladom získaná zmes kysličníka horečnatého a chloridu vápenatého sa rozmieša s vodou v pomere 1:3 až 1:10, s výhodou v pomere 1:5 a takto získaná brečka sa sýti kysličníkom uhličitým, čistým, alebo v zmesi so vzduchom alebo spalínami s obsahom kysličníka uhličitého viac ako 10 % obj. tak dlho, až sa prevedie na uhličitán také množstvo chloridu vápenatého, aké zodpovedá zvolenému pomeru $MgO:CaO$ v konečnom produkte, ktorý sa potom získa odfiltrovaním pevného podielu, jeho premytím a spracovaním na hutný slinok známymi postupmi.
2. Spôsob výroby vysokočistého horečnatovápenatého slinku podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa pomer $MgO:CaO$ v konečnom produkte upraví doplnením obsahu kysličníka vápenatého v brečke prídavkom vápenného mlieka a dokonalou homogenizáciou pred jej sýtením kysličníkom uhličitým.
3. Spôsob výroby vysokočistého horečnatovápenatého slinku podľa bodu 1, vyznačujúci sa s tým, že sa pomer $MgO:CaO$ v konečnom produkte upraví doplnením obsahu kysličníka vápenatého v brečke prídavkom kalcinovaného dolomitu, alebo nekalcinovaného jemne mletého dolomitu 95 % pod - 0,04 mm, obsahujúceho menej ako 0,3 % kysličníka železitého tak, že sa úprava pomeru $MgO:CaO$ vykoná pred sýtením brečky kysličníkom uhličitým.
4. Spôsob výroby vysokočistého horečnatovápenatého slinku, vyznačujúci sa tým, že pracie vody po vypieraní ľahkého kysličníka horečnatého z tepelného rozkladu roztoku chloridu horečnatého sa alkalizujú prídavkom kysličníka horečnatého alebo hydroxidu

horečnatého v prebytku, vzťahnuté na chloridové ióny uvoľnené z chloridu vápenatého pri jeho prechode na uhličitan vápenatý a sýtia sa kyslíčnikom uhličitým za účelom zníženia obsahu chloridu vápenatého na hodnoty 5-15 g/l, pričom sa získaná zrazenina uhličitanu vápenatého spolu s nezreagovaným hydroxidom horečnatým oddelí od roztoku filtráciou a po premytí, vysušení a rozomletí sa v zmesi s vysoko čistým kalcinátom, alebo hydrátom kyslíčnika horečnatého spracuje na vysokočistý horečnatovápenatý slinok.

5. Spôsob výroby vysokočistého horečnatovápenatého slinku podľa bodu 4, vyznačujúci sa tým, že sa premytá zmes uhličitanu vápenatého a hydroxidu horečnatého zamieša v požadovanom pomere $MgO:CaO$ v konečnom produkte do premytého ľahkého kyslíčnika horečnatého pred alebo po jeho filtrácii.