



Patent dodatkowy
do patentu _____

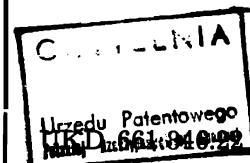
Zgłoszono: 15.IV.1964 (P 104 328)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.X.1967

Kl. 12 m, 5/02

MKP C 01 f 5/02



Współtwórcy wynalazku: Stefan Pawlikowski, Marian Skorupa, Stefan
Szymonik, Michał Terlecki

Właściciel patentu: Zjednoczenie Przemysłu Materiałów Ogniotrwałych,
Gliwice (Polska)

**Sposób otrzymywania tlenku magnezu nadającego się jako
surowiec do produkcji ogniotrwałych wyrobów magnezytowych**

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania tlenku magnezu nadającego się jako surowiec do produkcji ogniotrwałych wyrobów magnezytowych.

Surowcem wyjściowym w produkcji ogniotrwałych wyrobów magnezytowych jest klinkier magnezytowy o odpowiednim składzie chemicznym. Najprostszy sposób wytwarzania klinkieru magnezytowego polega na przepażeniu naturalnego magnezytu lub brucytu. Znane są także inne sposoby otrzymywania klinkieru magnezytowego z surowca uzyskiwanego na przykład z dolomitów, z odpadów różnych soli zawierających związki magnezu lub z wody morskiej. Klinkiery magnezytowe zawierają bardzo często znaczne ilości szkodliwych domieszek wpływających na pogorszenie się jakości produkowanych z nich wyrobów magnezytowych. Intensyfikacja zaś procesów produkcji jak na przykład stali wymaga od przemysłu materiałów ogniotrwałych dostarczania możliwie jak najlepszych wyrobów magnezytowych, co łączy się z zaostreniem wymagań stawianych surowcom używanym do ich produkcji.

Sposób według wynalazku umożliwia wykorzystanie złóż serpentynitowych do wytwarzania MgO nadającego się jako surowiec do produkcji ogniotrwałych wyrobów magnezytowych wysokiej jakości. Skały serpentynitowe o różnym stopniu zwietrzenia i rozkładu zawierają:

SiO ₂	25—50%	CoO	do 1%
Fe ₂ O ₃	1—20%	MnO	do 1%

2

Fe ₃ O ₄	do 3%	Cr ₂ O ₃	do 0,3%
Al ₂ O ₃	1—18%	CuO	do 0,1%
CaO	0,2—7%	K ₂ O + Na ₂ O	do 0,6%
MgO	20—40%	H ₂ O	do 12,5%
NiO	0,1—1%		

W sposobie według wynalazku na serpentynit działa się w temperaturze powyżej 50°C, korzystnie 70—80°C nadmiarem kwasu azotowego o stężeniu 40—60%. W zależności od stężenia użytego kwasu azotowego, jego nadmiaru oraz od sposobu i czasu prowadzenia ekstrakcji otrzymuje się roztwory o różnych ilościach rozpuszczonych składników i osady zawierające oprócz krzemionki (SiO₂) i magnetytu (Fe₃O₄) większe lub mniejsze ilości z innych składników serpentynitu. Po oddzieleniu nierozpuszczonych części surowca serpentynitowego w roztworze znajduje się reszta nieprzereagowanego HNO₃ oraz rozpuszczone metale w postaci azotanów.

Najlepsze efekty ekstrakcji uzyskuje się używając serpentynit rozdrobniony do ziarna o wielkości poniżej 1 mm i kwas azotowy 8—12 normalny (około 40—60% HNO₃) stosując nie więcej niż 10-procentowy jego nadmiar w stosunku do zapotrzebowania stechiometrycznego. Otrzymany z takiego kwasu roztwór poekstrakcyjny jest w temperaturze otoczenia przesycony jedynie azotem magnezowym. Sole innych metali występują w stężeniach niższych od ich stanu nasycenia. W czasie zateżenia roztworu poekstrakcyjnego

drugim składnikiem, którego stężenie daje się kolejno doprowadzić do stanu nasycenia jest azotan żelazowy. Fakt ten nabiera znaczenia przy otrzymywaniu surowca do wyrobu klinkieru magnezowego, który powinien zawierać pewną ilość tlenku żelazowego (Fe_2O_3) możliwie równomiernie rozmieszczonego w całej swej masie.

Otrzymany z ekstrakcji serpentynitu roztwór zateża się do uzyskania pożądanego stężenia jonów magnezowych, lub jonów magnezowych i żelazowych i następnie przez ochłodzenie powoduje się wydzielenie kryształów: czystego azotanu magnezowego lub z domieszką głównie azotanu żelazowego. Ilość i skład kryształów uzyskiwanych przez zateżenie do odpowiedniej objętości 1 litra

poekstrakcyjnego roztworu wyjściowego otrzymanego z surowców o składzie chemicznym i w sposób podany w dalszej części opisu przedstawiono w tablicy 1.

Dane z tablicy 1 wskazują, że ilość i skład wydzielonych w temperaturze 20°C kryształów z roztworu poekstrakcyjnego zależą od jego stężenia. W związku z powyższym uzyskiwany stąd tlenek magnezu może zawierać od zera do kilku procent tlenku żelazowego (Fe_2O_3) praktycznie bez obecności innych zanieczyszczeń. W pewnych przypadkach otrzymany tym sposobem surowiec może być użyty do korekcji składu chemicznego naturalnego magnezytu w celu poprawienia jego jakości.

Tablica

Rodzaj kryształów	Procentowe zestawienie składu otrzymanego w temperaturze 20°C kryształu po zateżeniu 1000 ml poekstrakcyjnego roztworu wyjściowego do:					Uwagi
	1000 ml	900 ml	800 ml	700 ml	650 ml	
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9	99,8	99,5	98,8	93,8	kryształy oddzielono bez przemycania
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	ślady	ślady	0,4	1,1	5,7	
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	ślady	ślady	ślady	ślady	ślady	
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	minimalne ślady				ślady	
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	min. ślady	ślady	ślady	ślady	0,3	
łącznie ilość wydzielonego kryształu w gramach	888	920	955	980	1005	

Wyodrębniony w fazie stałej azotan magnezowy bez zanieczyszczeń lub z zawartością azotanu żelazowego poddaje się rozkładowi termicznemu do tlenku magnezowego, pary wodnej i tlenków azotu. Jeżeli proces ten prowadzi się pod ciśnieniem normalnym to rozkład azotanu magnezowego przebiega w temperaturze nie niższej od 330°C . Chcąc przeprowadzić rozkład w temperaturach niższych od 330°C należy w procesie obniżyć odpowiednio ciśnienie. Wydzielone podczas rozkładu tlenki azotu i parę wodną można zawrócić do ekstrakcji nowej porcji serpentynitu w postaci gazowej lub przeprowadzić ich kondensację w odpowiednich warunkach uzyskując kwas azotowy.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na rozpuszczeniu w wodzie wyodrębnionych kryształów azotanu magnezu i na wytrąceniu z roztworu za pomocą amoniaku wodorotlenku magnezu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bez zanieczyszczeń lub z dodatkiem $\text{Fe}(\text{OH})_3$, lub za pomocą gazowego amoniaku i dwutlenku węgla, lub węglanu amonowego — osadu w postaci węglanu magnezowego bez zanieczyszczeń lub z dodatkiem wodorotlenku żelazowego. Po oddzieleniu i wysuszeniu wytrąconego osadu w postaci wodorotlenku praży się go w temperaturze nie niższej od 550°C a osadu w postaci węglanu magnezowego w temperaturze nie niższej od 500°C uzyskując surowiec w postaci MgO lub MgO z dodatkiem Fe_2O_3 do produkcji klinkieru magnezowego. W przypadku suszenia i prażenia wę-

glanu magnezowego produkty gazowe rozkładu zwraca się do obiegu produkcyjnego.

W skład roztworu po oddzieleniu wytrąconego osadu wchodzi głównie azotan amonowy z pewnym nadmiarem substancji strącającej (amonianu i dwutlenku węgla). Roztwór ten w postaci płynnej nadaje się do wykorzystania w nawożeniu gleby lub do przerobu na saletrę amonową.

Przykład I. 1000 g rozdrobnionej do ziarna o wielkości poniżej 1 mm skały serpentynitowej o składzie: strata prażenia 8,62%, SiO_2 40,01%, NiO 0,29%, Fe_2O_3 8,86%, Al_2O_3 1,26%, CaO 1,14%, MgO 39,60%, inne składniki 0,26%, poddano ługowaniu w temperaturze 80°C w 2 litrach 10 normalnego (48,26%) kwasu azotowego przez 1 godzinę, następnie na gorąco oddzielono ług poekstrakcyjny od części nierozpuszczonych. Nierozpuszczoną część surowca serpentynitowego przemyto na filtrze gorącą wodą i po wyprażeniu w temperaturze 400°C rozdzielono na klasyfikatorze magnetycznym na magnetyt (Fe_3O_4) i krzemionkę (SiO_2). Uzyskaną stąd krzemionkę rozdzielono na dwie frakcje przy pomocy klasyfikatora powietrznego.

W wyniku rozdzielania nagromadzonej pozostałości nierozpuszczalnej w ilości 980 g otrzymano: 40 g magnetytu (Fe_3O_4), 710 g krzemionki lekkiej o ciężarze usypowym 0,49 g/cm³ i 230 g krzemionki ciężkiej o ciężarze usypowym 1,08 g/cm³. Z 2000 ml roztworu poekstrakcyjnego po ochłodzeniu do temperatury 20°C wykrystalizowało 1760 g azotanu

magnezowego — $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, po oddzieleniu którego pozostało około 750 ml ługu pokrystalicznego o ciężarze właściwym 1,428 g/ml. W ługu pokrystalicznym oprócz 150 g nieprzereagowanego HNO_3 znajdowało się w przeliczeniu na tlenki: 2,8 g NiO i CoO , 36,8 g Fe_2O_3 , 1,5 g Al_2O_3 , 45 g MgO i 11 g CaO . Z roztworu pokrystalicznego można wyodrębnić wartościowe składniki znanymi metodami podanymi w klasycznej, chemicznej analizie ilościowej (ługi pokrystaliczne otrzymane po oddzieleniu kryształów z oziębionych roztworów podgęszczonych, zawierały zbliżone ilości składników wartościowych — Ni i Co).

1760 g krystalicznego $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ poddano termicznemu rozkładowi przy czym w temperaturze 130°C otrzymano około 730 g pary wodnej, przy dalszym ogrzewaniu w temperaturze 330°C uzyskano 280 g MgO i około 740 g stężonych tlenków azotu (odpowiadających składowi N_2O_5).

Przykład II. Do roztworu otrzymanego z rozpuszczenia 1760 g krystalicznego azotanu magnezu otrzymanego jak w przykładzie I w 1000 ml gorącej wody wprowadzono 280 g gazowego amoniaku. Wytrącony w procesie alkalizowania roztworu amoniakiem osad $\text{Mg}(\text{OH})_2$ odsączono i po przemyciu wyprażono w temperaturze 550°C uzyskując 255 g MgO . W roztworze otrzymanym po oddzieleniu osadu wodorotlenku magnezu znajdowało się około 1000 g NH_4NO_3 , 20 g wolnego NH_3 i około 22 g MgO .

Przykład III. Do roztworu sporządzonego z 1000 ml gorącej wody i 1760 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ otrzymanego jak w przykładzie I wprowadzono 280 g gazowego amoniaku i 350 g dwutlenku węgla. Osad uzyskany w procesie wysycania roztworu substratami gazowymi po odsączeniu i przemyciu wyprażono w temperaturze 550°C otrzymując 275 g MgO i około 155 l CO_2 . W roztworze po oddzieleniu osadu węglanu magnezu pozostało 1100 g NH_4NO_3 , 50 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i niewytrącony magnez w ilości około 5 g w przeliczeniu na MgO .

Przykład IV. Roztwór otrzymany z ekstrakcji 1000 g serpentynitu w 2000 ml HNO_3 według przykładu I załężono do objętości 1300 ml. Po ochłodzeniu do temperatury 20°C z roztworu wykrystalizowało: 2005 kryształów azotanu magnezu oraz azotanu żelaza. Po oddzieleniu kryształów pozostało 100 ml roztworu o ciężarze właściwym $1,557 \text{ g/cm}^3$, w którym znajdowały się pozostałe wyekstrahowane z serpentynitu składniki.

W procesie termicznego rozkładu 2005 wydzielonych kryształów azotanów magnezowego i żelazowego otrzymano: w temperaturze 130°C około 850 pary wodnej, w temperaturze 330°C uzyskano około 840 g tlenków azotu (o sumarycznym składzie odpowiadającym N_2O_5) i około 310 g substancji stałej składającej się z 96% MgO , 3,6% Fe_2O_3 , 0,2% CaO i 0,2% innych składników serpentynitu.

Przykład V. Do roztworu otrzymanego z rozpuszczenia 2005 g wyodrębnionych kryształów azotanów magnezowego i żelazowego otrzymanego według przykładu IV w 1200 ml gorącej wody wprowadzono 320 g gazowego amoniaku. Osad wodorotlenków wytrącony w procesie wysycania roztworu amoniakiem odsączono i po przemyciu wyprażono w temperaturze 550°C uzyskując około 290 g tlenków magnezu i żelaza zawierających 96% MgO i 4% Fe_2O_3 . W roztworze uzyskanym po wyodrębnieniu wodorotlenków stwierdzono obecność 1050 g NH_4NO_3 , 1 g CaO , 25 g MgO i około 28 g wolnego NH_3 .

Przykład VI. Do roztworu sporządzonego z 1200 ml gorącej wody i 2005 g kryształów soli magnezu i żelaza otrzymanych według przykładu IV wprowadzono 320 g gazowego amoniaku i 400 g dwutlenku węgla. Uzyskany w procesie wysycania roztworu gazowymi substratami osad odsączono, przemycito i wyprażono w temperaturze 550°C , otrzymując około 305 g substancji stałej o składzie MgO 95,8%, Fe_2O_3 3,7%, CaO 0,4%, inne 0,1% i około 175 l CO_2 . Otrzymany po oddzieleniu osadu węglanów roztwór zawierał około 1155 g NH_4NO_3 , 70 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i niewytrącony magnez w ilości około 7 g w przeliczeniu na MgO .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania tlenku magnezu nadającego się jako surowiec do produkcji ogniotrwałych wyrobów magnezytowych **znamienny tym**, że rozdrobniony serpentynit kopalny traktuje się nadmiarem kwasu azotowego o stężeniu 40—60% w temperaturze powyżej 50°C , korzystnie 70 — 80°C i po odsączeniu osadu roztwór zagęszcza się do uzyskania pożądanego stężenia jonów magnezowych lub magnezowych i żelazowych i następnie chłodzi w celu wykrystalizowania azotanu magnezu ewentualnie z domieszką azotanu żelazowego, a wytrącone kryształy odsączają się i praży w temperaturze nie niższej od 330°C , otrzymując tlenki magnezu lub mieszaninę tlenków magnezu i żelaza, a otrzymane opary kondensuje się i po rozcieńczeniu zawraca do obiegu.
2. Odmiana sposobu według zastrz. 1 **znamienna tym**, że wydzielone kryształy soli rozpuszcza się w wodzie i amoniakiem wytrąca się z roztworu wodorotlenki, które po odsączeniu praży się w temperaturze nie niższej od 550°C , przeprowadzając je w tlenki magnezu lub magnezu i żelaza.
3. Odmiana sposobu według zastrz. 1 **znamienna tym**, że kryształy azotanu magnezu lub azotanów magnezu i żelaza rozpuszcza się w wodzie, następnie traktuje węglanem amonowym lub wysyca amoniakiem i dwutlenkiem węgla, a otrzymane węglany praży się w temperaturze nie niższej od 500°C .