



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

214 356

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 02 10 80

(21) PV 6649-80

(51) Int. Cl.³ C 04 B 35/04

(40) Zverejnené 15 09 81

(45) Vydané 01 06 84

(75)

Autor vynálezu CEMPA ŠTEFAN. ing. CSc., TOMÁŠEK KAROL ing. CSc., PLIEŠOVSKÝ JÁN ing.,
SEHNÁLEK FRANTIŠEK doc. ing. CSc., KOŠICE

(54) Spôsob znižovania obsahu železa a vápnika v surovinách pre výrobu magnezitových
žiaruvzdorných materiálov

Vynález spadá do odboru anorganickej technológie. Jeho účelom je znížiť obsah železa a vápnika v surovinách pre výrobu magnezitových žiaruvzdorných tehál. Postupuje sa takým spôsobom, že k surovine sa pridáva 7 až 15 % hmotnosti chloridu horečnatého a 2 až 10 % hmotnosti pevného uhlíkatého redukovač a takto pripravená surovina sa praží nepriamo ohrievaná na teplotu 700 až 950 °C. Ďalej sa získaná surovina bez ďalších prísad alebo s prísadou 0,5 až 5 % hmotnosti chloridu amonného alebo k tomuto množstvu ekvivalentného chlorovodíka praží nepriamo ohrievaná na 1000 až 1150 °C. Nakoniec sa surovina rozdeľuje flotačne alebo magneticky, separuje a vyluhuje.

Obsah železa v surovine sa zníži pod 1 % hmotnosti a hmotnostný obsah vápnika pod 0,8 % a hmotnostný obsah chlóru pod 0,6 %.

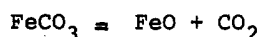
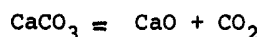
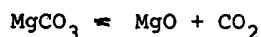
Vynález sa týka spôsobu znižovania obsahu železa a vápnika v surovinách pre výrobu magnezitových žiaruvzdorných materiálov ich dvojstupňovou úpravou.

Magnezitové suroviny s vysokým obsahom železa a vápnika nie sú vhodné pre výrobu žiaruvzdorných materiálov. Odstránenie týchto znečisťujúcich prímiesí viazaných v surovinách prevažne v kryštálovej mriežke nie je možné uskutočniť žiadnymi úpravnickými metódami.

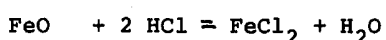
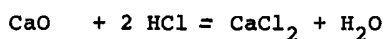
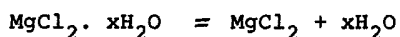
V súčasnej dobe existuje niekoľko chemických spôsobov zameraných na zníženie obsahu železa a vápnika v týchto surovinách. Cieľom týchto spôsobov je výroba chemicky čistého kysličníka horečnatého. V štádiu vývoja sú metódy výroby čistého kysličníka horečnatého pyrometalurgickými a hydrometalurgickými metódami. Z hydrometalurgických technológií je to spôsob chloridový, pri ktorom dochádza k rozpúšťaniu suroviny v kyseline soľnej a po rafinácii roztoku sa získava spätne čistý kysličník horečnatý v pevnom stave. Pri dusičnanovom spôsobe sa rovnako rozpúšťa surovina v roztoku kyseliny dusičnej a po rafinácii roztoku sa vyzráža čistý MgO. Hlavným nedostatkom týchto procesov je rozpúšťanie celého množstva spracovávanej suroviny a znovuzískavanie magnezitovej zložky späť z roztoku do jemného stavu, čím sa proces stáva technologicky a energeticky značne náročný. Z pyrometalurgických procesov je známy proces chlorácie suroviny plynným mediom, pričom železo sa odstraňuje vo forme prchavých chloridov počas praženia a CaCl_2 sa odstraňuje vyluhovaním po dechlorácii pri teplotách nad $1\,500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nevýhodou tohoto procesu je nízka životnosť zariadení a náročné opatrenia na zabezpečenie ochrany životného prostredia.

Uvedené nedostatky rieši spôsob znižovania obsahu železa a vápnika v surovinách pre výrobu magnezitových žiaruvzdorných materiálov podľa vynálezu obsahujúcich zlúčeniny železa v hmotnostnom množstve 2 až 5 % železa a vápnika v hmotnostnom množstve 1 až 5 % CaO , ktorého podstata spočíva v tom že sa k surovine pridáva 7 až 15 % hmotnosti chloridu horečnatého a 2 až 10 % hmotnosti pevného uhlíkatého redukovača a takto pripravená surovina sa praží nepriamo ohrievaná na teplotu $700\text{ až }950\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ďalej sa získaná surovina bez ďalších prísad alebo s prísadou 0,5 až 5 % hmotnosti chloridu amonného alebo k tomuto množstvu ekvivalentného množstva chlorovodíka praží nepriamo ohrievaná na $1\,000\text{ až }1\,150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nakoniec sa surovina rozdeľuje flotačne alebo sa magneticky, s výhodou magneticky za mokra separuje a vylúhuje.

V prvom stupni reakcie dochádza k rozkladu uhličitanov podľa nasledovných rovníc:

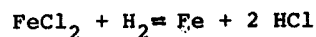
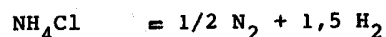
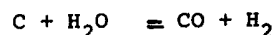


Súčasne dochádza aj k rozkladu chloračného činidla a chlorácií železa a vápnika podľa týchto rovníc:



V druhom stupni sa získaný produkt zložený z MgO, MgCl_2 , CaCl_2 a FeCl_2 redukčne praží,

pričom dochádza k redukcii chloridov železa, z ktorého časť je vylúčená v kovovej forme na povrchu pevného uhľikátého redukovačla a časť v samostatnej forme podľa reakcií:



Pre vápnik sa ukončí reakcia vznikom chloridu vápenatého podľa rovnice:



Spôsobom podľa vynálezu sa železo a vápnik oddelia od upravenej magnezitovej suroviny tak, že hmotnostný obsah železa sa v surovine zníži pod 1 %, hmotnostný obsah vápnika pod 0,8 % a hmotnostný obsah chlóru pod 0,6 %.

Výhodou navrhovaného spôsobu je tá skutočnosť, že použitím uvedených prísad sa neznečistí základná surovina, rafinačné prísady sú dostupné, ekonomicky výhodné a energetická náročnosť je v porovnaní s hydrometalurgickými spôsobmi priaznivejšia. Ochranu životného prostredia je reálne zabezpečiť uzavretím technologického cyklu. Technológiu je možné využiť samostatne ale i v kombinácii s hydrometalurgickými chloračnými technológiami.

Predmet vynálezu je demonštrovaný na príkladoch bez toho, aby sa iba na tieto príklady vzťahoval.

Príklad 1

Surovina s hmotnostným obsahom 2,6 % Fe, 1,8 % kysličníka vápenatého, 44,5 % kysličníka horečnatého a so 49 % straty žíhaním sa homogenizovala s prísadou 7,5 % práškoveho koksu. Táto zmes sa v prvom stupni pražila pri teplote 750 °C v rotačnom reaktore. Vzniknutý chloračný praženec hmotnostne obsahoval 78 % kysličníka horečnatého, 4,4 % Fe, 2,1 % Ca, 5,0 % Cl a 9,5 % koksu. Praženec, tohoto zloženia sa pražil v druhom stupni bez ďalších prísad, v stacionárnom reaktore pri teplote 1 050 °C. Vznikol redukčný praženec s hmotnostným obsahom 79,0 % kysličníka horečnatého, 4,6 % Fe, 2,1 % Ca, 4,8 % Cl, 9,0 % koksu. Po mokrom magnetickom rozdzružovaní sa získala rafinovaná magnézia - surovina s hmotnostným obsahom 0,9 % Fe, 0,5 % kysličníka vápenatého a 0,3 % chlóru.

Príklad 2

Postupovalo sa ako v príklade 1, s tým rozdielom, že v prvom stupni vzniknutý chloračný praženec sa redukčne pražil s prídavkom 2,5 % hmotnostných chloridu amonného v stacionárnom reaktore pri teplote 1 050 °C. Vzniknutý redukčný praženec hmotnostne obsahoval 4,55 % Fe, 2,2 % Ca, 4,9 % Cl a 78,0 % kysličníka horečnatého. Ďalej sa redukčný praženec mokro magneticky rozdzružoval, čím sa získala rafinovaná magnézia - surovina s hmotnostným obsahom 0,65 % železa 0,5 % kysličníka vápenatého a 0,4 % chlóru.

Vynález sa dá použiť na úpravu surovín s vysokým obsahom železa a vápnika, ktoré sú toho času v bilančných zásobách magnezitových surovín pre žiaruvzdorné materiály a bez úpravy nie sú na tento účel vhodné.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob znižovania obsahu železa a vápnika v surovinách pre výrobu magnezitových žiaruvzdorných materiálov, obsahujúcich zlúčeniny železa v hmotnostnom množstve 2 až 5 % Fe a vápnika v hmotnostnom množstve 1 až 5 % CaO, vyznačený tým, že sa k surovine pridá 7 až 15 % hmotnosti chloridu horečnatého a 2 až 10 % hmotnosti uhlíkatého redukovača a surovina sa praží nepriamo ohrievaná pri 700 až 950 °C, ďalej sa získaná surovina bez ďalších prísad alebo s prísadou 0,5 až 5 % hmotnosti chloridu amonného alebo k tomuto množstvu ekvivalentného množstva chlorovodíka praží nepriamo ohrievaná pri teplote 1 000 až 1 150 °C a nakoniec sa surovina rozdružuje flotačne alebo magneticky separuje, s výhodou mokrým spôsobom a vyluhuje.