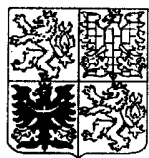


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

288 531

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1995 - 1253

(22) Přihlášeno: 16.11.1992

(40) Zveřejněno: 13.12.1995
(Věstník č. 12/1995)

(47) Uděleno: 11.05.2001

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 11.07.2001
(Věstník č. 7/2001)

(86) PCT číslo: PCT/DK92/00339

(87) PCT číslo zveřejnění: WO 94/11539

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:
C 22 B 26/22

(73) Majitel patentu:

MINERAL DEVELOPMENT
INTERNATIONAL A/S, Birkerød, DK;

(72) Původce vynálezu:

Engell John, Rungsted Kyst, DK;
Frederiksen Jens Sondergerg, Copenhagen, DK;
Nielsen Karsten Agersted, Gentofte, DK;

(74) Zástupce:

Andera Jiří ing., Na Křivce 23, Praha 10;

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby kovového hořčíku, oxidu
hořečnatého nebo žáruvzdorného materiálu**

(57) Anotace:

Kovový hořčík a čistý oxid hořečnatý se získávají karbotermickou redukcí výchozích materiálů jako je oxid hořečnatý, obsahující malá množství oxidů, železa Fe, křemíku Si, vápníku Ca, a hliníku Al a/nebo hořečnatosilikátových materiálů, jako je olivín, při tlaku pod tlakem atmosférickým. Kovový hořčík se odpaří z redukční zóny a čistý kovový hořčík a čistý oxid hořečnatý se vysrážejí ve druhé kondenzační zóně. Křemík Si se částečně odpaří jako oxid křemnatý SiO, který se vysráží v první kondenzační zóně před druhou kondenzační zónou, částečně se převede na karbid křemíku SiC a slitinu křemíku Si a železa Fe v reakční směsi. Výchozí materiály mohou být také zpracovány metodou, při které se jejich složka magnézie převede na oxid hořečnatý v reakční směsi, zatímco zbývající složky se převedou na karbid křemíku SiC a slitinu křemíku Si a železa Fe, zlato Au a vzácné siderofilní prvky mohou být získány loužením slitiny křemíku Si a železa Fe.

CZ 288531 B6

Způsob výroby kovového hořčíku, oxidu hořečnatého nebo žáruvzdorného materiáluOblast techniky

- Předložený vynález se týká způsobu zpracování výchozího materiálu vybraného ze skupiny, zahrnující oxid hořečnatý, obsahující malá množství oxidů Fe, Si, Ca a Al, přírodní a průmyslově vyrobené hořečnatosilikátové minerály a jejich směsi, např. olivín, karbotermickou redukcí a způsobů výroby kovového hořčíku, čistého oxidu hořečnatého (MgO) a žáruvzdorných hmot, obsahujících MgO, Mg_2SiO_4 a SiC karbotermickou redukcí výchozích materiálů vybraných z výše uvedené skupiny.

Dosavadní stav techniky

10 1. Hořčík

Obecně je kovový hořčík vyráběn elektrolytickými a termickými postupy. Při termických postupech se jako výchozí látky používají dvě skupiny minerálů/hornin.

První skupina, ve které je oxid hořečnatý navázán k oxidu uhličitému, zahrnuje mezi jiným minerály magnezit a dolomit.

- 15 Druhá skupina, ve které je oxid hořečnatý navázán k oxidu křemičitému, zahrnuje mezi jinými minerál olivín.

I když se minerály ze druhé skupiny, jako je olivín, nacházejí ve velkých nalezištích a vykazují vysoký obsah hořčíku, průmyslově se převážně využívá magnezit a dolomit, tj. výchozí materiály z první skupiny pro výrobu hořčíku.

- 20 Toto je způsobeno skutečností, že bylo shledáno mnohem snadnějším odstranit a oddělit CO_2 od členů první skupiny než odstranit a oddělit SiO_2 od členů skupiny druhé.

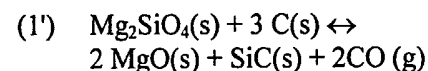
Obecně byly navrženy dvě třídy metod pro odstranění a oddělení SiO_2 od druhé skupiny: mokrá metoda, kde se rudy zpracují se silnými minerálními kyselinami, a přímé redukční metody, kde je obsah oxidu hořečnatého v rudách snížen a odstraněn jako plynný Mg.

- 25 Přímé metody mohou být klasifikovány ve dvou třídách.

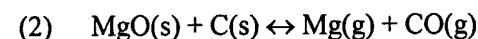
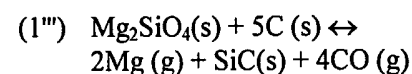
V první skupině přímých redukčních metod, které byly pouze navrženy v souvislosti s redukcí kovových oxidů, tj. nekovových silikátů, se používají redukční činidla tvořící plynný kyslík obsahující reakční produkty, například redukcí MgO uhlíkem jako redukčním činidlem za tvorby Mg a CO jako plynný kyslík obsahujícího reakčního produktu při atmosférickém tlaku a teplotě
30 asi 1850 °C, nebo jinou z karbotermických redukčních metod, viz např. US 2 268 779 (SEIFERT) a US 2 582 119 a 2 582 120 (HANSIGIRG).

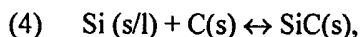
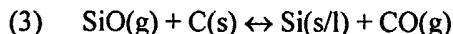
Jestliže se směs silikátu hořečnatého, např. olivínu ($Mg_{2-x}Fe_xSiO_4$; x: 0 až 1) a uhlík zahřívá na teplotu v intervalu od asi 1300 °C až asi 2200 °C, dochází k následujícím reakcím:

- 35 (1) $(Mg_{2-x}Fe_x)SiO_4(s) + (1+x(1+2)) C(s) \leftrightarrow$
 $(2-x) MgO(s) + (1-x) SiO(g) + 1+x(1+z) CO(g) +$
 $x Si_zFe(l)$ (slitina Si a Fe)



- 40 (1'') $Mg_2SiO_4(s) + 3 C(s) \leftrightarrow$
 $2 Mg(g) + SiO(g) + 3 CO(g)$





kde (s), (l) a (g) znamená: pevná, kapalná a plynná fáze.

5 Tyto rovnice se všechny posunují mimo rovnice (4) doprava při zvýšené teplotě a sníženém tlaku.

Podobné reakce probíhají při karbotermické redukci MgO, obsahujícího nečistoty jako jsou oxidy Fe, Si, Ca a Al, dále označovaného jako „surový MgO“.

Díky tvorbě plynných složek Mg(g) a SiO(g) může probíhat transport Mg a SiO v reakční směsi a Mg a SiO mohou být z ní i odstraněny odpařením.

10 Takto může být pevný Mg oddělen kondenzací odpařeného kovového Mg v oddělené kondenzační zóně, tj. v kondenzátoru umístěném v určité vzdálenosti od reakční směsi.

Problém spojený s první skupinou přímých metod zahrnuje možnost vratné reakce, viz rovnice (2), mezi hořčíkem a plynný kyslík obsahujícím reakčním produktem, kde se hořčík oxiduje na oxid hořečnatý.

15 Tento problém byl vyřešen ve druhé skupině přímých metod použitím redukčních činidel, která tvoří neplynné reakční produkty, například redukci rud, obsahujících hořčík, křemík, hliník, karbidem vápenatým nebo karbidem křemičitým.

20 Metody, patřící do druhé skupiny přímých redukčních metod byly popsány v mnoha patentových popisech, např. US 2 372 571, 2 379 576, 2 527 722, 2 527 724 a 2 570 232 (HANS GIRG), a byly také uskutečněny v praxi, např. Hansgirkův proces zmíněný výše, Pidgeonův a Bolzanův proces (reakce mezi kalcinovaným dolomitem a ferosilikonem při asi 1200 °C za sníženého tlaku) a Magnetherm proces (redukce kalcinovaného dolomitu ferosilikonem za přítomnosti oxidu hlinitého při asi 1600 °C a 4 k Pa).

25 Dosavadní stav techniky navrhuje různá jiná řešení, která by vyloučila vratnou reakci ve spojení s karbotermickou redukcí MgO, mezi jinými následující řešení:

minimalizovat vratnou reakci ve výstupním plynu z karbotermické redukce MgO pomocí

- okamžitého přerušení výstupu plynu z karbotermické zóny, např. šokovým ochlazením vstříknutím chladicího média nebo rychlým adiabatickým chlazením, viz např. US 2 582 119 a 2 582 120 (HANS GIRG), EP 75 836 (AVERY) a US 4 200 264 (HORI), nebo

30 - vysrážením Mg za sníženého tlaku, viz např. DE 49329 (KNÖFLER), US 2 257 910 (KIRK) a Trans.Insti.Min.Metal. 99, květen - srpen 1990, str. C105 - C111 (WINAND a spol.).

Při karbotermické redukci silikátů hořečnatých se produkce CO zvyšuje ve srovnání s produkcí CO dosaženou karbotermickou redukcí oxidu hořečnatého, protože CO se produkuje nejen redukcí MgO, ale také SiO₂.

35 Jestliže se reakční tlak snižuje během karbotermické redukce Mg₂SiO₄, budou se zvyšující se množství SiO odpařovat z reakční směsi, což vede ke zvýšenému poměru SiO/Mg ve výstupním plynu z reakční směsi.

40 Řešením prvního problému podle předloženého vynálezu je poskytnutí karbotermického procesu pro výrobu Mg z výchozích materiálů vybraných ze skupiny, zahrnující oxid hořečnatý, obsahující malá množství oxidů Fe, Si, Ca a Al; přírodních nebo průmyslově vyrobených minerálů na bázi silikátu hořečnatého; a jejich směsí, např. olivínu, za vyloučení kontaminace Mg konečného produktu

i) MgO a C, produkovaných výše uvedenou vratnou reakcí a

ii) kondenzačními produkty pocházejícími z SiO, jako je Mg₂SiO₄, Si, SiC, SiO₂ atd.

2. Oxid hořečnatý

Podle současného stavu techniky se produkuje oxid hořečnatý surové kvality, tj. oxid hořečnatý, obsahující nečistoty jako jsou oxidy Fe, Si, Ca a Al, kalcinováním hydroxidu hořečnatého, uhličitanu hořečnatého nebo bázeického uhličitanu hořečnatého.

- 5 Hydroxid hořečnatý se získává z mořské vody ve velkém měřítku způsobem, kdy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se sráží přidávkou hydroxidu vápenatého. Vysrážený hydroxid hořečnatý obvykle obsahuje stopová množství oxidů B, Ca, Si, Al a Fe jako nečistoty. Tyto nečistoty mají negativní vliv na chování produktu - oxidu hořečnatého - během sintrování a při jeho následných aplikacích a přínosy, které jsou žádoucí, se negují odstraňováním těchto nečistot, což vede k vysokým nákladům na
10 zpracování.

- Oxid hořečnatý o vysoké čistotě se získá tavením bázeického magnezia (MgO) elektrickým obloukem. V této metodě, která je mezi jiným popsána v Radex Rundschau 1958, sešit 2, str. 92 až 104 (EIPeltauer a spol.), se rafinace MgO dosáhne migrací nečistot kapalnou nebo
15 plynnou fází na povrch před nebo během chlazení tavené MgO vsázky. Po solidifikaci se nečistoty z pevného MgO bloku odstraní mechanickými prostředky. Takto se i přes relativně vysokou spotřebu energie na tavení MgO získá při použití uvedené metody relativně vysoký poměr odpad/produkt.

- Dále je známo vyrábění jemného prášku oxidu hořečnatého o vysoké čistotě (periklas) vhodného pro výrobu užité technické keramiky způsobem, ve kterém se kovový hořčík odpaří při 700 °C
20 nebo vyšší v proudu inertního plynu a smísí se s plynem, obsahujícím kyslík za poskytnutí proudu reakční směsi, ve které se pára hořčíku oxiduje na jemné částice oxidu hořečnatého, které se oddělují z reakční směsi, například na filtru, viz např. GB 2 141 701 A (KOBAYASHI) a GB 2 183 622 A (YOSHIDA).

- Nevýhoda metod výroby vysoce čistého oxidu hořečnatého podle známého stavu techniky spočívá v nezbytnosti použití vysoce nákladného hořčíku jako výchozího materiálu.
25

Druhým problémem řešeným podle předloženého vynálezu je poskytnutí způsobu výroby vysoce čistého oxidu hořečnatého z levných výchozích materiálů, kde produkovaný oxid hořečnatý o vysoké čistotě je v podstatě prostý oxidů Ca, Si, Al a Fe.

3. Zpracování silikátů hořečnatých

- 30 Je dobře známá výroba žáruvzdorného materiálu sintrováním olivínového prášku při teplotě v rozmezí 1540 až 1710 °C za oxidačních podmínek při atmosférickém tlaku. Za účelem vyloučení tvorby nízkotajících fází by měl obsah oxidů vápníku, hliníku a železa být v olivínovém výchozím materiálu spíše nižší, typicky méně než 7 % hmotn., viz Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie, 4. vydání, díl 11, str. 561 až 562, ale i když se použije olivín v této kvalitě,
35 nemůže být výsledný sintrovaný produkt klasifikován jako vysoce účinný žáruvzdorný materiál.

SiC je příkladem vysoce účinného žáruvzdorného materiálu. Může být získán v elektrické peci redukcí SiO_2 uhlíkem při teplotě asi 2200 až 2400 °C.

- Oxid hořečnatý technické čistoty se dále zpracovává sintrováním při teplotě až do 1900 °C na
40 přepálený oxid hořečnatý, který je důležitým žáruvzdorným materiálem používaným v ocelářském průmyslu.

Zvyšující se nároky na vysoce účinné žáruvzdorné materiály, používané v moderní výrobě oceli, posunuly požadavky trhu směrem k sintrovanému oxidu hořečnatému o vysoké hustotě.

- Třetím řešeným problémem podle předloženého vynálezu je poskytnutí jednoduchého a nenákladného procesu výroby vysoce účinných žáruvzdorných látek použitím nenákladných
45 surovinových materiálů, vybraných ze skupiny, zahrnující oxid hořečnatý, obsahující malá množství oxidů Fe, Si, Ca a Al; přírodní a průmyslově vyrobené hořečnatosilikátové minerály a jejich směsi, např. olivín.

Dále je žádoucí poskytnutí obecného způsobu zpracování členů výše uvedené skupiny, umožňujícího získání vzácných kovových prvků obsažených v malých koncentracích v horninách silikátu hořečnatého a minerálech, jako je Mn, Cr, Ni, Au a členové skupiny platiny.

Podstata vynálezu

5 1. Hořčík

Nyní bylo nalezeno, že první problém může být řešen metodou výroby kovového hořčíku karbotermickou redukcí výchozího materiálu vybraného ze skupiny, zahrnující oxid hořečnatý, obsahující malé množství oxidů Fe, Si, Ca a Al; přírodní a průmyslově vyrobené hořečnatosilikátové materiály; a jejich směsi, např. olivín, která zahrnuje

10 - smísení výchozího materiálu s uhlíkem v množství

alespoň 1 mol C/mol SiO_2 plus alespoň 1 mol C/mol FeO plus alespoň 1,3 mol C/mol Fe_2O_3 plus alespoň 1 mol C/mol MgO,

výhodně v množství alespoň 2 mol C/mol SiO_2 plus alespoň 1 mol C/mol FeO plus alespoň 1,3 mol C/mol Fe_2O_3 plus alespoň 1 mol C/mol MgO,

15 výhodně v množství alespoň 3 mol C/mol SiO_2 plus 1 mol C/mol FeO plus 1,3 mol C/mol Fe_2O_3 plus 1 mol C/mol MgO,

výhodně v množství menším než 4 mol C/mol SiO_2 plus 2 mol C/mol FeO plus 4 mol C/mol Fe_2O_3 plus 4 mol C/mol Fe_2O_3 plus 2 mol C/mol MgO;

20 - zahřívání směsi v redukční zóně na teplotu T_r v intervalu 1400 až 1700 °C, výhodně méně než 1500 °C, při tlaku p_r v intervalu 0,01 až 1,75 kPa, výhodně 0,2 až 1,1 kPa, zejména 0,3 až 0,7 kPa;

- redukcí složky oxidu železa výchozího materiálu na železo v redukční zóně;

25 - redukcí oxidu křemičitého jako složky výchozího materiálu na SiO, který se částečně převede na SiC a slitinu Si a Fe, Si_2Fe v redukční zóně, částečně odpařením z redukční zóny a převedením na SiC, Si, a/nebo Mg_2SiO_4 reakcí s uhlíkem v oddělené první kondenzační zóně při tlaku p_1 v rozsahu 0,01 až 1,1 kPa, výhodně 0,2 až 0,8 kPa, zejména 0,2 až 0,7 kPa, při teplotě T_1 vyšší než

$$T_{\min} \text{ °C} = \frac{-32217}{2 \log p_1 - 19,92} - 273,15$$

kde p_1 je v kPa a pod $(T_{\min} + 100 \text{ °C})$, výhodně $(T_{\min} + 50 \text{ °C})$, zejména $(T_{\min} + 25 \text{ °C})$ a v každém případě pod T_r ;

30 - redukcí oxidu hořečnatého jako složky výchozího materiálu na plynný kovový hořčík v redukční zóně;

35 - odpaření uvedeného plynného hořčíku z redukční zóny a kondenzací uvedeného plynného kovového hořčíku v oddělené sekundární kondenzační zóně uspořádané ve směru od první kondenzační zóny za tlaku p_2 v rozmezí 0,01 až 1,1 kPa, výhodně 0,2 až 0,8 kPa, zejména 0,3 až 0,7 kPa, při teplotě T_2 menší než 638 °C, výhodně v intervalu 200 až 600 °C, zejména v intervalu 250 až 540 °C a

- odstranění CO vytvořeného výše uvedenými redukčními postupy ze druhé kondenzační zóny a udržování tlaku p_2 na předem zvolené hodnotě použitím čerpadla;

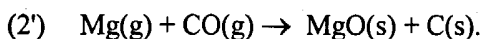
40 přičemž se teplotní gradient mezi první kondenzační zónou a druhou kondenzační zónou udržuje tak strmý, jak je to možné; a

kde $p_2 \leq p_1 \leq p_r$.

Základní filozofií týkající se tohoto prvního aspektu předloženého vynálezu je kontrola procesu transportu plynného hořčíku a SiO při karbotermické reakci surového oxidu hořečnatého a

hořečnatosilikátových minerálů, tj. kontrola místa tvorby produktů a vedlejších produktů výběrem vhodných hodnot a gradientů následujících parametrů procesu: tlak (hodnota a gradient), teplota (hodnota a gradient) a procenta uhlíku ve vsázce (hodnota) v reakční zóně a první a druhé kondenzační zóně.

- 5 Odpařený materiál se získá kondenzací při nízkých teplotách. Takto se odpařený SiO(g) získá, v podstatě jako Si(s) nebo SiC(s) ve vhodně tvarovaném prvním kondenzátoru, pracujícím při teplotě nižší než teplota lože a vyšší než teplota ($T_{\min}$), kde MgO(s) může tvořit vratnou reakci podle rovnice:



- 10 Odpařený Mg(g) může pak být získán ve vhodně tvarovaném druhém kondenzátoru, pracujícím při teplotě pod $T_{\min}$ jako Mg(s) , kde vratná reakce (2') je vyloučena prací při nízkém tlaku a udržování strmého teplotního gradientu mezi prvním a druhým kondenzátorem.

Výhodné je použít 5 mol nebo více uhlíku (C) na každý mol olivínu (Mg_2SiO_4), je-li účelem vyrobení čistého Mg(s) nebo MgO(s) dobře oddělených od křemík obsahujících fází karbotermickou konverzí olivínu. Reakce pak probíhá podle rovnice:

- 15 $(1''') \quad \text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{s}) + 5\text{C(s)} \rightarrow 2\text{Mg(g)} + \text{SiC(s)} + 4\text{CO(g)}.$

Takto se dosáhne úplného odpaření hořčíku a maximálního zadržení křemíku v loži jako karbidu křemičitého (a Si_2Fe , je-li přítomno železo). Tak bude množství SiO(g) , které bude kondenzovat jako Si(s) nebo SiC v prvním kondenzátoru co možná nejmenší.

- 20 Předložený vynález pro výrobu čistého Mg(s) je založen na čištění plynné fáze vytvořené karbotermickým zpracováním hořečnatosilikátových minerálů a hornin jakož i znečištěného oxidu hořečnatého kondenzací odpařeného SiO(g) jako Si(s) nebo SiC(s) ve vhodně tvarovaném prvním kondenzátoru. Toto nejúčinněji probíhá tvorbou SiC(s) podle rovnice:



- 25 při teplotě těsně nad $T_{\min}$, kdy by MgO(s) mohl tvořit vratnou reakci mezi Mg(g) a CO(g) . $T_{\min}$ je dána následující rovnicí (P_{tot} v kPa):

$$T_{\min} \text{ } ^\circ\text{C} = -32217 (2\log(P_{\text{tot}}) - 19,92)^{-1} - 273,15.$$

Jak je uvedeno reaguje SiO s uhlíkem v první kondenzační zóně. Uvedená zóna je výhodně tvarována jako jediná trubka nebo soubor paralelně uspořádaných trubek vyrobených nebo

- 30 potažených reaktivním uhlíkem.

Výchozí materiály vhodné pro použití výše uvedené metody jsou

- surový oxid hořečnatý (magnezie), tj. oxid hořečnatý, obsahující malá množství nečistot jako jsou oxidy Fe, Si, Ca a Al a

- hořečnaté silikáty, tj. přírodní nebo průmyslově vyrobené hořečnatosilikátové minerály.

- 35 Všechna zde uváděná množství jednotlivých složek jsou uváděna v % hmotn.

Surový oxid hořečnatý obsahuje kalcinované (tepelně při asi 1000 °C zpracované) sloučeniny odvozené od magnezitu, brucitu, kieseritu, nebo podobných průmyslově získaných materiálů, jako jsou odpadní periklasové vyzdívky pecí a filtrové prachy ze zařízení pro kalcinaci magnezitu.

- 40 Surový oxid hořečnatý by měl obsahovat více než 50 % MgO , zejména více než 80 % MgO .

Výhodně by měl být obsah CaO menší než 1 %, výhodně menší než 0,5 %.

Výhodně by obsah alkalických kovů mohl být menší než 1 %, zvláště menší než 0,3 % počítáno jako oxidy.

- 45 Výhodně by součet jiných těkavých prvků jako je S a Cl a kovů jako je Zn, Cd, Hg atd. měl být menší než 1 %, zvláště menší než 0,5 %.

Hořečnaté silikáty zahrnují přírodní nebo kalcinované (tepelně při 1000 °C zpracované) silikátové materiály jako jsou olivíny, serpentiny, vermikulity, antofyllity, kummingtonity, enstatity, pyropy, spinely a průmyslově vyráběné látky podobného složení s Mg jako hlavní složkou jak jsou definovány dále.

- 5 Výhodně by měly hořečnaté silikáty obsahovat více než 25 % MgO, výhodně více než 40 % MgO.

Výhodně by měl obsah CaO být menší než 1 %, výhodně menší než 0,5 %.

Výhodně by obsah alkalických kovů měl být menší než 1 %, výhodně menší než 0,3 % vypočteno jako oxidy.

- 10 Jestliže je obsah Al_2O_3 vyšší než 3 %, měly by reakční teploty v redukční zóně být nižší než 1550 °C pro vyloučení tvorby karbidu hliníku.

Výhodně činí součet jiných těkavých prvků jako je S a Cl a kovů podobných Zn, Cd, Hg atd. menší než 1 %, výhodně menší než 0,5 %.

- 15 Hořečnaté silikáty dále zahrnují přírodní horniny složené z více než 50 % Mg silikátů jak jsou definovány výše, výhodně více než 80 %, zejména horniny složené z více než 90 % silikátů a průmyslové odpadní produkty bohaté na hořečnaté silikáty, jako se používají ve fosteritových pecních vyzdívkách.

V daném kontextu výraz „uhlík“ zahrnuje materiály bohaté na uhlík jako je antracit, saze a koks.

Tyto na uhlík bohaté materiály mají následující analýzu:

- | | | |
|----|-----------------|-----------------------|
| 20 | C obsah | > 90 % |
| | obsah popela | < 2 % |
| | těkavé látky | < 8 %, |
| | výhodně | C obsah > 96 % |
| | | obsah popela < 1 % |
| 25 | | těkavé látky < 3 %, |
| | zvláště výhodně | C obsah > 98,5 % |
| | | obsah popela < 0,5 % |
| | | těkavé látky < 1,0 %. |

- 30 Výchozí materiál se výhodně mele na velikost částic menší než asi 45 μm . Na uhlík bohatý materiál má výhodně průměrnou velikost částic asi 100 nm. Reakční směs je výhodně zaváděna do reakční zóny ve formě briket, majících porozitu asi 57 %.

Strmý teplotní gradient mezi první a druhou kondenzační zónou může být dosažen pomocí metod rychlého zchlazování navrhovaných pro použití v technikách karbotermického zpracování jak je popsáno ve výše citovaných patentových popisech.

- 35 Podle výhodných provedení:

- se dosáhne strmého teplotního gradientu mezi první a druhou kondenzační zónou rychlým chlazením zahrnujícím zavedení plynu z první kondenzační zóny do divergentní trysky, pracující za podmínek podexpanze (kdy stlačitelné fluidum expanduje na větší tlak než je vnější tlak, tj. kdy tlak p_{exit} na výstupu z trysky je větší než tlak p_{ext} v prostoru do něhož se fluidum vytlačuje),
40 vstřikováním uvedeného směsného plynu tak, aby adiabaticky expandoval při nadzvukové rychlosti, přičemž expanzní poměr v trysce je vybrán tak, že je v intervalu 12,5 až 2, výhodně v intervalu 12,5 až 6;

- složka oxidu křemičitého ve výchozím materiálu je v podstatě převedena na SiC v reakční směsi při práci s množstvím přidaného uhlíku v rozsahu 3 až 4 mol C/mol SiO_2 plus 1 až 2 mol C/mol FeO plus 3 až 4 mol C/mol Fe_2O_3 plus 1 až 2 mol C/mol MgO;
45

- teplotní gradient mezi redukční zónou a první kondenzační zónou se udržuje tak strmý jak je to možné;

- jako výchozí materiál se použije oxid hořečnatý, obsahující malá množství oxidů Fe, Si, Ca a Al;

- jako výchozí materiál se použije olivín;

- T_r je menší než 1550 °C, jestliže obsah Al_2O_3 v reakční směsi je větší než 1 % hmotn.;

- 5 - Si_2Fe a kovové železo se oddělí od zbytku v redukční zóně obvyklými metodami jako je magnetické nebo elektrostatické dělení nebo flotací, a potom se Au a siderofilické prvky jako je Mn, Cr, Ni a kovy skupiny platiny získávají obvyklými metodami jako je loužení; a

- SiC vytvořený v redukční zóně a první kondenzační zóně se získává jako vedlejší produkt ze zbytku v reakční zóně a první kondenzační zóně.

- 10 Získaný SiC je produkt o mikrovelikosti a má vysokou čistotu.

Hořík se může, v závislosti na podmínkách ve druhé kondenzační zóně, srážet jako krystaly o makrovelikosti, ale také jako pyroforická hmota, která může být tavena a vstřikována do ingotů obvyklými metodami.

2. Oxid hořečnatý

- 15 Jak již bylo uvedeno, druhý problém může být řešen metodou výroby čistého oxidu hořečnatého karbotermickou redukcí výchozího materiálu vybraného ze skupiny, zahrnující oxid hořečnatý, obsahující malá množství Fe, Si, Ca a Al; přírodních a průmyslově vyráběných hořečnatosilikátových materiálů; a jejich směsí, např. olivínu, která zahrnuje

- smísení výchozího materiálu s uhlíkem v množství

- 20 alespoň 1 mol C/mol SiO_2 plus alespoň 1 mol C/mol FeO plus alespoň 3 mol C/mol Fe_2O_3 plus alespoň 1 mol C/mol MgO,

výhodně v množství alespoň 2 mol C/mol SiO_2 plus alespoň 1 mol C/mol FeO plus alespoň 3 mol C/mol Fe_2O_3 plus alespoň 1 mol C/mol MgO,

- 25 výhodně v množství alespoň 3 mol C/mol SiO_2 plus 1 mol C/mol FeO plus 3 mol C/mol Fe_2O_3 plus 1 mol C/mol MgO,

výhodně v množství menším než 4 mol C/mol SiO_2 plus 2 mol C/mol FeO plus 4 mol C/mol Fe_2O_3 plus 2 mol C/mol MgO;

- zahřívání směsi v redukční zóně na teplotu T_r v intervalu 1400 až 1700 °C, s výhodou méně než 1500 °C, při tlaku p_r v intervalu

- 30 $0,01 - 10^{(-16381 \cdot (T_r + 273)^{-1} + 10,03)} \text{ kPa},$

výhodně

$$0,2 - 10^{(-16381 \cdot (T_r + 273)^{-1} + 10,03)} \text{ kPa},$$

zejména

$$0,3 - 1,75 \text{ kPa};$$

- 35 - redukcí oxidu železa jako složky výchozího materiálu na železo v reakční směsi;

- redukcí oxidu křemičitého jako složky výchozího materiálu na SiO , který se částečně převede na SiC a slitinu Si a Fe, Si_2Fe , v redukční zóně, částečně se z redukční zóny odpaří a převede na SiC, Si a/nebo Mg_2SiO_4 reakcí s uhlíkem v oddělené první kondenzační zóně za tlaku p_1 , kde $p_1 \leq p_r$, a při teplotě T_1 vyšší než:

- 40
$$T_{\min} \text{ °C} = \frac{-32217}{2 \log p_1 - 19,92} - 273,15$$

kde p_1 je v kPa, a pod $(T_{\min} + 100 \text{ °C})$, výhodně $(T_{\min} + 50 \text{ °C})$, zejména $(T_{\min} + 25 \text{ °C})$ a v každém případě pod T_r ;

- redukci oxidu hořečnatého jako složky výchozího materiálu na plynný kovový hořčík v redukční zóně;
- odpaření uvedeného plynného kovového hořčíku z redukční zóny a kondenzaci uvedeného plynného kovového hořčíku s CO vytvořeným v redukční zóně na MgO a C a vysrážení těchto reakčních produktů jako směsi uhlíku a oxidu hořečnatého v oddělené sekundární kondenzační zóně uspořádané ve směru od první kondenzační zóny za tlaku p_2 , kde $p_2 \leq p_1$ a při teplotě T_2 v intervalu od než 638 °C do $T_1 - 50$, výhodně 800 až 1000 °C;
- odstranění směsi uhlíku a oxidu hořečnatého z oxidační a kondenzační zóny a odstranění uhlíku z odebraného produktu, např. oxidací; a
- odebrání části CO vytvořeného výše uvedeným redukčním zpracováním, který nebyl spotřebován reakcí s Mg, z oxidační a kondenzační zóny a udržování tlaku p_2 na předem zvolené hodnotě použitím čerpadla;
- kde $p_2 \leq p_1 \leq p_r$.
- Jak bylo dříve uvedeno, může být druhý problém také řešen metodou výroby čistého oxidu hořečnatého karbotermickou redukcí výchozího materiálu vybraného ze skupiny, zahrnující oxid hořečnatý; obsahující malá množství oxidů Fe, Si, Ca a Al; přírodní a průmyslově vyráběné hořečnatosilikátové minerály; a jejich směsi, např. olivín, která zahrnuje
- smísení výchozího materiálu s uhlíkem v množství
- alespoň 1 mol C/mol SiO_2 plus alespoň 1 mol C/mol FeO plus alespoň 3 mol C/mol Fe_2O_3 plus alespoň 1 mol C/mol MgO,
- výhodně v množství alespoň 2 mol C/mol SiO_2 plus alespoň 1 mol C/mol FeO plus alespoň 3 mol C/mol Fe_2O_3 plus alespoň 1 mol C/mol MgO,
- výhodně v množství alespoň 3 mol C/mol SiO_2 plus 1 mol C/mol FeO plus 3 mol C/mol Fe_2O_3 plus 1 mol C/mol MgO,
- výhodně v množství menším než 4 mol C/mol SiO_2 plus 2 mol C/mol FeO plus 4 mol C/mol Fe_2O_3 plus 2 mol C/mol MgO;
- zahřívání směsi v redukční zóně na teplotu T_r v intervalu 1400 až 1700 °C, výhodně méně než 1500 °C, při tlaku p_r v intervalu
- $0,01 - 10^{(-16381 \cdot (T_r + 273)^{-1} + 10,03)} \text{ kPa}$,
- výhodně
- $0,2 - 10^{(-16381 \cdot (T_r + 273)^{-1} + 10,03)} \text{ kPa}$,
- zejména
- 0,3 - 1,75 kPa;
- redukci oxidu železa jako složky výchozího materiálu na železo v redukční zóně;
- redukci oxidu křemičitého jako složky výchozího materiálu na SiO, který se částečně převede na SiC a slitinu Si a Fe, Si_2Fe , v redukční zóně, částečně se z redukční zóny odpaří a převede na SiC, Si a/nebo Mg_2SiO_4 reakcí s uhlíkem v oddělené první kondenzační zóně za tlaku p_1 , kde $p_1 < p_r$ a při teplotě T_1 vyšší než:
- $$T_{\min} \text{ °C} = \frac{-32217}{2 \log p_1 - 19,92} - 273,15$$
- kde p_1 je v kPa, a pod $(T_{\min} + 100 \text{ °C})$, výhodně $(T_{\min} + 50 \text{ °C})$, zejména $(T_{\min} + 25 \text{ °C})$ a v každém případě pod T_r ;
- redukci oxidu hořečnatého jako složky výchozího materiálu na plynný kovový hořčík v redukční zóně;

- odpaření uvedeného plynného kovového hořčíku z redukční zóny a kondenzací uvedeného plynného kovového hořčíku s odděleně přidávaným kyslík obsahujícím plynem, jako je molekulární kyslík, vzduch, CO_2 , CO , H_2O a jejich směsi, na oxid hořečnatý a vysrážení uvedeného oxidu hořečnatého v oddělené sekundární a kondenzační zóně za tlaku p_2 , kde $p_2 \leq p_1$ a při teplotě T_2 v intervalu od 638°C do T_1 , výhodně od 650°C do $T_1 - 50$, zejména 800 až 1000°C .

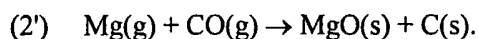
- odstranění oxidu hořečnatého z oxidační a kondenzační zóny a, je-li to nezbytné, odstranění uhlíku z odebraného produktu oxidací; a

- odebrání plynů vytvořených výše uvedenou redukcí a oxidačním procesem z oxidační a kondenzační zóny a udržování tlaku p_2 na předem zvolené hodnotě použitím čerpadla;

- kde $p_2 \leq p_1 \leq p_r$.

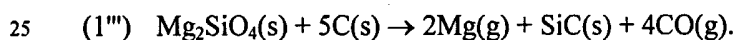
Základní filozofie, týkající se tohoto druhého aspektu předloženého vynálezu je v podstatě shodná s filozofií aspektu prvního.

Odpařený materiál se získá kondenzací při nižších teplotách. Tak odpařený $\text{SiO}(\text{g})$ může být získán jako $\text{Si}(\text{s})$ nebo $\text{SiC}(\text{s})$ ve vhodně tvarovaném prvním kondenzátoru, pracujícím při teplotě nižší než je teplota lože a vyšší než teplota ($T_{\min}$), kde $\text{MgO}(\text{s})$ může tvořit vratnou reakci podle rovnice:



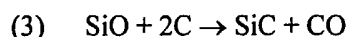
Odpařený $\text{Mg}(\text{g})$ může pak být získán ve vhodně tvarovaném druhém kondenzátoru, pracujícím při teplotě pod $T_{\min}$ buď jako $\text{MgO}(\text{s})$ smísený s $\text{C}(\text{s})$ podle výše uvedené vratné reakce, nebo jako $\text{MgO}(\text{s})$, jestliže se odděleně přidávají molekulární kyslík, vzduch, CO , H_2O a jejich směsi.

Výhodné je použít 5 mol nebo více uhlíku (C) na každý mol olivínu (Mg_2SiO_4), jestliže cílem je získání čistého $\text{Mg}(\text{s})$ nebo $\text{MgO}(\text{s})$ dobře odděleného od křemík obsahujících fází karbotermickou konverzí olivínu. Reakce bude pak probíhat podle rovnice:



Takto se dosáhne celkového odpaření hořčíku a maximální retence křemíku v loži jako karbidu křemíku (a Si_2Fe , je-li přítomno železo). Množství $\text{SiO}(\text{g})$, které bude kondenzovat jako $\text{Si}(\text{s})$ nebo SiC v prvním kondenzátoru bude co možná nejmenší.

Předložený vynález pro výrobu čistého $\text{MgO}(\text{s})$ je založen na čištění plynné fáze vytvořené karbotermickým zpracováním hořečnatosilikátových materiálů a hornin jakož i nečistého oxidu hořečnatého kondenzací odpařeného $\text{SiO}(\text{g})$ jako $\text{Si}(\text{s})$ nebo $\text{SiC}(\text{s})$ ve vhodně tvarovaném prvním kondenzátoru. Toto nejúčinněji probíhá tvorbou $\text{SiC}(\text{s})$ podle rovnice:



při teplotě těsně nad $T_{\min}$, kdy by $\text{MgO}(\text{s})$ mohl tvořit vratnou reakci mezi $\text{Mg}(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$. $T_{\min}$ je dána následující rovnicí (P_{tot} v kPa):

$$T_{\min}^\circ\text{C} = -32217 (2\log(P_{\text{tot}}) - 19,92)^{-1} - 273,15.$$

Jak je uvedeno reaguje SiO s uhlíkem v první kondenzační zóně. Uvedená zóna je výhodně tvarována jako jediná trubka nebo soubor paralelně uspořádaných trubek vyrobených nebo potažených reaktivním uhlíkem.

Výchozí materiály vhodné pro použití ve výše uvedených postupech jsou

- surový oxid křemičitý, kupř. oxid křemičitý obsahující menší množství nečistot jako jsou oxidy Fe , Si , Ca a Al , a

- hořečnaté silikáty, kupř. přírodní nebo průmyslově vyrobené hořečnaté minerály.

Surový oxid křemičitý zahrnuje kalcinované (tepelně při 1000°C zpracované) sloučeniny získané z magnezitu, brucitu, kieseritu, nebo podobné průmyslově vyráběné látky jako jsou odpadní periklasové vyzdívky pecí a filtrové prachy ze zařízení pro kalcinaci oxidu hořečnatého.

Surový oxid hořečnatý by měl obsahovat více než 50 % MgO, zejména více než 80 % MgO.

Výhodně by měl být obsah CaO menší než 1 %, výhodně menší než 0,5 %.

Výhodně by obsah alkalických kovů mohl být menší než 1 %, zvláště menší než 0,3 % počítáno jako oxidy.

- 5 Výhodně by součet jiných těkavých prvků jako je S a Cl a kovů jako je Zn, Cd, Hg atd. měl být menší než 1 %, zvláště menší než 0,5 %.

Hořečnaté silikáty zahrnují přírodní nebo kalcinované (tepelně při 1000 °C zpracované) silikátové materiály jako jsou olivíny, serpentiny, vermikulity, antofyllity, kummingtonity, enstatity, pyropy, spinely a průmyslově vyráběné látky podobného složení s Mg jako hlavní složkou jak jsou definovány dále.

10 Výhodně by měly hořečnaté silikáty obsahovat více než 25 % MgO, výhodně více než 40 % MgO.

Výhodně by měl obsah CaO být menší než 1 %, výhodně menší než 0,5 %.

- 15 Výhodně by obsah alkalických kovů měl být menší než 1 %, výhodně menší než 0,3 % vypočteno jako oxidy.

Jestliže je obsah Al_2O_3 vyšší než 3 %, měly by reakční teploty v redukční zóně být nižší než 1550 °C pro vyloučení tvorby karbidu hliníku.

Výhodně je součet jiných těkavých prvků jako je S a Cl a kovů podobných Zn, Cd, Hg atd. menší než 1 %, výhodně menší než 0,5 %.

- 20 Hořečnaté silikáty dále zahrnují přírodní horniny složené z více než 50 % Mg silikátů jak jsou definovány výše, výhodně více než 80 %, zejména horniny složené z více než 90 % silikátů a průmyslové odpadní produkty bohaté na hořečnaté silikáty, jako se používají ve fosteritových pecních vyzdívkách.

V daném kontextu výraz „uhlík“ zahrnuje materiály bohaté na uhlík jako je antracit, saze a koks.

- 25 Tyto na uhlík bohaté materiály mají následující analýzu:

C obsah > 90 %
obsah popela < 2 %
těkavé látky < 8 %,

- 30 výhodně C obsah > 96 %
obsah popela < 1 %
těkavé látky < 1 %,

zvláště výhodně C obsah > 98,5 %
obsah popela < 0,5 %
těkavé látky < 1,0 %.

- 35 Výchozí materiál se výhodně mele na velikost částic menší než asi 45 μm . Na uhlík bohatý materiál má výhodně průměrnou velikost částic asi 100 nm. Reakční směs je výhodně zaváděna do reakční zóny ve formě briket, majících porozitu asi 57 %.

Podle výhodných provedení:

- 40 - je oxid křemičitý jako složka výchozího materiálu v podstatě převedena na SiC v reakční směsi zpracováním s množstvím přidaného uhlíku v rozsahu 3 až 4 mol C/mol SiO_2 plus 1 až 2 mol C/mol FeO plus 3 až 4 mol C/mol Fe_2O_3 plus 1 až 2 mol C/mol MgO;

- teplotní gradient mezi redukční zónou a první kondenzační zónou se udržuje tak strmý jak je to možné;

- 45 - teplotní gradient mezi první kondenzační zónou a oxidační a kondenzační zónou se udržuje tak strmý jak je to možné;

- oxid hořečnatý obsahující malá množství oxidů Fe, Si, Ca a Al se použije jako výchozí materiál;
- jako výchozí materiál se použije olivín;
- T_r je menší než 1550 °C, jestliže obsah Al_2O_3 v reakční směsi je vyšší než 1 % hmotn.;
- Si_2Fe a kovové železo jsou odděleny od zbytku v redukční zóně obvyklými metodami jako je magnetické nebo elektrostatické dělení nebo flotace a potom se Au a siderofilní prvky jako je Mn, Cr, Ni a kovy skupiny platiny získají obvyklými metodami jako je loužení; a
- SiC vytvořený v reakční zóně a první kondenzační zóně se získá jako vedlejší produkt ze zbytku v redukční zóně a první kondenzační zóně.

Získaný SiC je produkt o mikrovelikosti a o vysoké čistotě.

10 3. Zpracování hořečnatých silikátů

Bylo dále zjištěno, že třetí problém může být řešen metodou zpracování výchozího materiálu pomocí karbotermické redukce, vybraného ze skupiny, zahrnující oxid hořečnatý, obsahující malá množství oxidů Fe, Si, Ca a Al; přírodní a průmyslově vyrobené hořečnaté silikátové minerály; a jejich směsi, např. olivín, která zahrnuje

15 - smísení výchozího materiálu s uhlíkem v množství

alespoň 1 mol C/mol SiO_2 plus alespoň 1 mol C/mol FeO plus alespoň 3 mol C/mol Fe_2O_3 plus alespoň 1 mol C/mol MgO,

výhodně v množství alespoň 2 mol C/mol SiO_2 plus alespoň 1 mol C/mol FeO plus alespoň 3 mol C/mol Fe_2O_3 plus alespoň 1 mol C/mol MgO,

20 výhodně v množství alespoň 3 mol C/mol SiO_2 plus 1 mol C/mol FeO plus 3 mol C/mol Fe_2O_3 plus 1 mol C/mol MgO,

výhodně v množství menším než 4 mol C/mol SiO_2 plus 2 mol C/mol FeO plus 4 mol C/mol Fe_2O_3 plus 2 mol C/mol MgO;

25 - zahřívání směsi v reakční zóně na teplotu T_r v intervalu 1400 až 1800 °C, výhodně méně než 1700 °C, při tlaku p_r v intervalu

$$10^{(-16381 \cdot (T_r + 273)^{-1} + 10,03)} - 10^{(-17043 \cdot (T_r + 273)^{-1} + 10,75)} \text{ kPa,}$$

výhodně při 1700 až 1750 °C a asi 101 kPa (1 atm), kde

- oxid železa jako složka výchozího materiálu se redukuje na železo v reakční směsi;

30 - oxid křemičitý jako složka výchozího materiálu se alespoň z části převede na SiC a slitinu Si a Fe , Si_2Fe , v reakční zóně, a

- složka oxidu hořečnatého z výchozího materiálu se alespoň z části převede na oxid hořečnatý (periklas);

- z reakční zóny se odebere v podstatě plně konvertovaná směs obsahující výše uvedené složky jako konečný produkt pro žáruvzdorné hmoty;

35 - odebrání CO vytvořeného výše uvedeným redukčním procesem z reakční zóny a udržování tlaku p_r v reakční zóně na předem zvolené hodnotě pomocí čerpadla a

- je-li to žádoucí, vysrážení směsi MgO , Mg_2SiO_4 , Si a SiC z plynu, odebíraného z reakční zóny v oddělené kondenzační zóně uspořádané po směru čerpadla při tlaku $p_1 < p_r$ a při teplotě v intervalu 800 až 1500 °C a získání uvedeného vysráženého materiálu.

40 Výchozí materiály vhodné pro použití výše uvedené metody jsou

- surový oxid hořečnatý (magnezie), tj. oxid hořečnatý, obsahující malá množství nečistot jako jsou oxidy Fe, Si, Ca a Al a

- hořečnaté silikáty, tj. přírodní nebo průmyslově vyrobené hořečnatossilikátové minerály.

Surový oxid hořečnatý obsahuje kalcinované (tepelně při asi 1000 °C zpracované) sloučeniny odvozené od magnezitu, brucitu, kieseritu, nebo podobných průmyslově získaných materiálů, jako jsou odpadní periklasové vyzdívky pecí a filtrové prachy ze zařízení pro kalcinaci magnezitu.

- 5 Surový oxid hořečnatý by měl obsahovat více než 50 % MgO, zejména více než 80 % MgO.

Výhodně by měl být obsah CaO menší než 1 %, výhodně menší než 0,5 %.

Výhodně by obsah alkalických kovů mohl být menší než 1 %, zvláště menší než 0,3 % počítáno jako oxidy.

- 10 Výhodně by součet jiných těkavých prvků jako je S a Cl a kovů jako je Zn, Cd, Hg atd. měl být menší než 1 %, zvláště menší než 0,5 %.

Hořečnaté silikáty zahrnují přírodní nebo kalcinované (tepelně při 1000 °C zpracované) silikátové materiály jako jsou olivíny, serpentiny, vermikulity, antofyllity, kummingtonity, enstatity, pyropy, spinely a průmyslově vyráběné látky podobného složení s Mg jako hlavní složkou jak jsou definovány dále.

- 15 Výhodně by měly hořečnaté silikáty obsahovat více než 25 % MgO, výhodně více než 40 % MgO.

Výhodně by měl obsah CaO být menší než 1 %, výhodně menší než 0,5 %.

Výhodně by obsah alkalických kovů měl být menší než 1 %, výhodně menší než 0,3 % vypočteno jako oxidy.

- 20 Jestliže je obsah Al_2O_3 vyšší než 3 %, měly by reakční teploty v redukční zóně být nižší než 1550 °C pro vyloučení tvorby karbidu hliníku.

Výhodně by součet jiných těkavých prvků jako je S a Cl a kovů podobných Zn, Cd, Hg atd. měl být menší než 1 %, výhodně menší než 0,5 %.

- 25 Hořečnaté silikáty dále zahrnují přírodní horniny složené z více než 50 % Mg silikátů jak jsou definovány výše, výhodně více než 80 %, zejména horniny složené z více než 90 % silikátů a průmyslové odpadní produkty bohaté na hořečnaté silikáty, jako se používají ve fosteritových pecních vyzdívkách.

V daném kontextu výraz „uhlík“ zahrnuje materiály bohaté na uhlík jako je antracit, saze a koks.

Tyto na uhlík bohaté materiály by měly obecně mít následující analýzu:

- | | | |
|----|-----------------|-----------------------|
| 30 | C obsah | > 90 % |
| | obsah popela | < 2 % |
| | těkavé látky | < 8 %, |
| | výhodně | C obsah > 96 % |
| | | obsah popela < 1 % |
| 35 | | těkavé látky < 3 %, |
| | zvláště výhodně | C obsah > 98,5 % |
| | | obsah popela < 0,5 %, |
| | | těkavé látky < 1,0 %. |

- 40 Výchozí materiál se výhodně mele na velikost částic menší než asi 45 μm . Na uhlík bohatý materiál má výhodně průměrnou velikost částic asi 100 nm. Reakční směs je výhodně zaváděna do reakční zóny ve formě briket, majících porozitu asi 57 %.

Podle prvního výhodného provedení se výchozí materiál mísí s uhlíkem

- v množství 2,9 až 3,3 mol C/mol SiO_2 plus 1,0 až 1,3 mol C/mol FeO plus 3,0 až 3,4 mol C/mol Fe_2O_3 plus 0 až 0,25 mol C/mol MgO,

- výhodně v množství 2,9 až 3,2 mol C/mol SiO₂ plus 1,0 až 1,2 mol C/mol FeO plus 3,0 až 3,2 mol C/mol Fe₂O₃ plus 0 až 0,2 mol C/mol MgO,

- výhodně v množství 2,9 až 3,1 mol C/mol SiO₂ plus 1,0 až 1,05 mol C/mol FeO plus 3,0 až 3,1 mol C/mol Fe₂O₃ plus 0 až 0,15 mol C/mol MgO.

5 Podle jiného výhodného provedení:

- se reakční teplota T_r udržuje v intervalu 1400 až 1500 °C a MgO a Mg₂SiO₄ se srážejí v kondenzační zóně vstřikováním kyslík obsahujícího plynu, jako je molekulární kyslík, vzduch, CO₂, CO, H₂O a jejich směsi;

10 - jako výchozí materiál se použije oxid hořečnatý, obsahující malá množství oxidů Fe, Si, Ca a Al;

- jako výchozí materiál se použije olivín;

- T_r je menší než 1550 °C, jestliže obsah Al₂O₃ v reakční směsi je větší než 1 % hmotn.;

15 - Si₂Fe a kovové železo se oddělí od zbytku v redukční zóně obvyklými metodami jako je magnetické nebo elektrostatické odlučování nebo flotace, potom se získají Au a siderofilické prvky jako je Mn, Cr, Ni a kovy skupiny platiny obvyklými metodami jako je louhování;

- SiC vytvořený v redukční zóně a první kondenzační zóně se získá jako vedlejší produkt ze zbytku v redukční zóně a první kondenzační zóně a

- MgO vytvořený v redukční zóně a první kondenzační zóně se získá jako vedlejší produkt ze zbytku v redukční zóně a první kondenzační zóně.

20 Přehled obrázků na výkresech

Vynález bude dále podrobněji popsán pomocí obrázků, kde

obr. 1 představuje experimentální zařízení v laboratorním měřítku použité pro pokusy uvedené v příkladech 1 až 5,

25 obr. 2 představuje experimentální zařízení v laboratorním měřítku použité pro pokusy z příkladu 6,

obr. 3 představuje zařízení pro karbotermické zpracování hořečnatosilikátových materiálů a hornin,

obr. 4 představuje SEM fotografie zreagovaného materiálu lože z příkladu 1,

obr. 5 představuje SEM fotografie sloupcovitých krystalů kovového hořčíku z příkladu 5, a

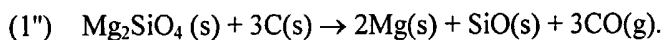
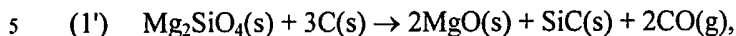
30 obr. 6 představuje diagram, ilustrující výtěžek MgO(s) z lože a MgO převedeného na parní fázi jako funkci sníženého tlaku pro karbotermickou konverzi olivínu 613 při 1508 ± 2 °C (příklady 1, 4 a 5).

35 Obr. 1 představuje experimentální zařízení v laboratorním měřítku použité pro experimenty v příkladech 1 až 5, mající elektricky vyhřívanou komorovou pec 1 pracující při 1600 °C, znázorněna je pouze izolace, komoru pece 2, termočlánek 3 pro měření teploty pece, milivoltmetr 4 připojený k termočlánu 3, reaktorovou a kondenzátorovou trubku 5, obsahující uzavřený konec grafitové trubky uspořádaný u uzavřeného konce hliníkové trubky, mající vsádku 6 v reaktorovém konci trubky 5, první kondenzát 7 v horkém konci kondenzátorové části trubky 5 a druhý kondenzát 8 ve studeném konci kondenzátorové části trubky 5, manostat 9 pro kontrolu tlaku plynu v reaktoru a kondenzátorové trubce 5, pneumatický ventil 10 kontrolovaný manostatem 9, prachový filtr 11, vakuové čerpadlo 12, plynový zásobník 13 pro shromažďování výstupního plynu z trubky 5 reaktor/kondenzátor a CO monitor 14.

45 Obr. 2 představuje experimentální zařízení v laboratorním měřítku použité pro pokusy uvedené v příkladu 6, mající elektricky vyhřívanou pec 1' zahřívanou na 1600 °C pro zahřívání reaktorové části reaktor/kondenzátorové trubky, elektricky zahřívanou pec 2' pracující při 1400 °C pro

- zahřívání první kondenzátorové části trubky reaktor/kondenzátor, elektricky vyhřívanou pec 3', pracující při 1200 °C pro zahřívání druhé kondenzátorové části trubky reaktor/kondenzátor, tepelnou izolaci 4' mezi třemi prvky pece, reaktorovou a kondenzátorovou trubku 5', obsahující uzavřený konec grafitové trubky umístěný v uzavřeném konci hliníkové trubky, mající část 6' reakční komory v reaktorovém konci trubky 5' a první kondenzátorovou část 7' trubky 5' a druhou kondenzátorovou část 8' trubky 5', částicový filtr 9' pro shromažďování MgO-C prášku vytvořeného v druhé kondenzátorové části 8' trubky 5', vakuové uzavírací odstranitelné víčko 10' a vakuové potrubí 11' vedoucí k pneumatickému ventilu kontrolovanému manostatem mezi kondenzátorem a vakuovým čerpadlem.
- 10 Obr. 3 představuje zařízení pro karbotermické zpracování hořečnatosilikátových minerálů a hornin, mající vakuový uzavírací systém 1" pro plnění granulované surové směsi uspořádané na vrchu elektricky vyhřívané pece 2" pracující při alespoň 1400 °C a výhodně 1800 °C s grafitovým vyložení pro karbotermické zpracování surové směsi, vakuový uzavírací systém 3" pro odstranění zbytkového materiálu lože z pece 2", elektricky vyhřívaný první kondenzátor 4" s
- 15 teplotním kontrolním systémem pro udržování konstantní teploty v rozmezí od 1000 °C do 1500 °C, mající uhlíkové vyložení a obsahující reaktivní uhlík ve formě vhodné pro tvorbu SiC reakcí s SiO složkou plynné fáze generované v peci 2", elektricky vyhřívaný druhý kondenzátor 5" pro výrobu jemného MgO prášku nebo kovového hořčíku.
- 20 Pro produkci jemného MgO prášku je druhý kondenzátor opatřen teplotním kontrolním systémem pro udržování konstantní teploty v rozmezí od 600 do 1500 °C a filtrovým systémem pro shromažďování jemných částic a popřípadě systémem pro kontrolované zavádění plynu, obsahujícího kyslík.
- Pro výrobu kovového hořčíku je druhý kondenzátor opatřen teplotním kontrolním systémem pro udržování konstantní teploty v rozmezí od 200 do 650 °C a systémem pro shromažďování
- 25 kondenzovaného kovu.
- Zařízení má také zónu 6" strmého teplotního gradientu uspořádanou mezi prvním kondenzátorem 4" a druhým kondenzátorem 5". Tato zóna může být tvarována jako divergentní tryska pro supersonické adiabatické chlazení plynu procházejícího z prvního kondenzátoru 4" do druhého kondenzátoru 5".
- 30 Nakonec má zařízení cyklón 7" pro zachycení částic unášených výstupním plynem ze druhého kondenzátoru 5", filtr 8" pro jemné částice, vakuové čerpadlo 9" schopné udržování tlaku v rozmezí 10 až 10⁵ Pa v peci 2", v prvním kondenzátoru 4" a ve druhém kondenzátoru 5" a vakuový uzavírací systém 10" pro odstranění kovového hořčíku vytvořeného ve druhém kondenzátoru.
- 35 Obr. 4 představuje SEM fotografie zreagovaného materiálu z příkladu 1 (postup 1: 1506 °C, $P_{tot}/P_{eq} = 0,79$, 320 min).
- A) celkový pohled (č. 5359/01).
- B) Detailní pohled ukazující zrna MgO a SiC mikronové velikosti spolu s asi 5 mikrometrovými kapičkami Si₂Fe (č. 5357/01).
- 40 Obr. 5 představuje SEM fotografie sloupcovitých krystalů kovového hořčíku z příkladu 5 (postup 1: 1510 °C, $P_{tot}/P_{eq} = 0,029$, 115 min).
- Mg-krystaly byly vytvořeny ukládáním páry v nejstudenější části kondenzátoru (< 650 °C).
- A) Celkový pohled (č. 5300/01).
- B) Detailní pohled (č. 5299/01).
- 45 Obr. 6 představuje diagramy ilustrující výtěžek MgO(s) z lože a MgO přeneseného parní fází jako funkci sníženého tlaku pro karbotermickou konverzi olivínu 613 při 1508 ± 2 °C (příklady 1, 4 a 5).
- V následujícím popise je předložený vynález blíže vysvětlován ve vztahu k obr. 6:

reakční produkty vytvořené za vhodného zahřívání směsi, např. olivínu (Mg_2SiO_4) a uhlíku (C) závisí na molárním poměru mezi reaktanty a tlaku plynu během procesu. Směs 1 mol olivínu (Mg_2SiO_4) a 3 mol uhlíku (C) může reagovat podle reakce (1') nebo (1'') v závislosti na celkovém tlaku plynu.



Tabulka A

Rovnice pro výpočet rovnovážného parciálního tlaku pro všechny hlavní druhy plynu zahrnuté v reakci mezi 1 mol Mg_2SiO_4 a 3 mol C při 1400 až 1750 °C.

10 (a) $\log P_{\text{CO}} = -17196T^{-1} + 10,746$

(b) $\log P_{\text{Mg}} = -15021T^{-1} + 8,526$

(c) $\log P_{\text{SiO}} = -21473T^{-1} + 10,886$

(d) $\log P_{\text{O}_2} = -46405T^{-1} + 10,536.$

15 Termodynamické výpočty ukazují, že reakce (1') bude probíhat zleva doprava v teplotním rozmezí 1400 až 1750 °C je-li parciální tlak CO (P_{CO}) menší nebo roven tlaku (kPa) definovanému rovnicí (a) v tabulce A. Při termodynamické rovnováze je simultánní tlak všech dalších důležitých druhů plynu ($\text{Mg}(\text{g})$, $\text{SiO}(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$) zastoupených v reakci definován rovnicí (b), (c) a (d) v tabulce A. Z takto definovaného parciálního tlaku hlavních druhů plynu a hmotové rovnováhy zahrnutých reakcí je možno vypočítat celkový tlak plynu (P_{eq}), složení a množství 20 těkavého materiálu a zbytkové složení lože pro rovnovážnou konverzi $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{s})$ na $\text{MgO}(\text{s})$ a $\text{SiC}(\text{s})$ podle rovnice (1') s minimem přídavku přebytku uhlíku nutného pro tvorbu rovnovážného množství $\text{Mg}(\text{g})$ a $\text{SiO}(\text{g})$. Celkový rovnovážný tlak plynu P_{eq} , takto vypočítaný je dán rovnicí:

$$\log(P_{\text{eq}}) = -17043 T^{-1} + 10,705.$$

25 Nedochozí k žádné reakci, jestliže celkový tlak páry (P_{tot}) aktuální plynné fáze nad reakční směsí je vyšší než P_{eq} . Při rovnovážných podmínkách ($(P_{\text{tot}}/P_{\text{eq}}) = 1$) se vypočtený výtěžek $\text{MgO}(\text{s})$ z lože mění od 86,4 % při 1400 °C do 91,8 % při 1700 °C.

Při snižování P_{tot} pod P_{eq} dalším odpařováním vsázky bude probíhat reakce (1'') a výtěžek $\text{MgO}(\text{s})$ a $\text{SiC}(\text{s})$ v loži se sníží. Jak se tlak progresivně redukuje pod P_{eq} , stává se reakce (1'') stále důležitější vzhledem k reakci (1'). Prováděné pokusy ukazují, že reakce (1'') je dominantní, 30 jestliže $(P_{\text{tot}}/P_{\text{eq}}) \leq$ asi 0,7 a že výtěžek $\text{MgO}(\text{s})$ z lože (reakce 1') je pod 5 %, jestliže $(P_{\text{tot}}/P_{\text{eq}}) \leq$ asi 0,2 (obr. 6), tj. více než 95 % MgO z olivínu se odpaří během zpracování.

Je třeba poznamenat, že i když nominální teplota pece, která se používá k výpočtu P_{eq} (1508 ± 2 °C na obr. 6) je rovna aktuální teplotě lože, jestliže $(P_{\text{tot}}/P_{\text{eq}}) \geq 1$, není to případ, kdy celkový tlak je redukován a těkání se stává dominantním. Ze těchto podmínek odpařování bude 35 mít sklon ochlazovat lože na teplotu, kdy P_{tot} je rovný ustálenému stavu tlaku odpařovaného plynu, nebo teplotě, kde se těkání snižuje z kinetických důvodů (asi 1400 °C; příklad 3). Pro nominální teploty pece nad asi 1500 °C a $(P_{\text{tot}}/P_{\text{eq}}) \geq$ asi 0,1 bude rychlost odpařování více kontrolována rychlostí, jakou je dodáváno teplo. Toto je podobné tomu, co probíhá během sublimačních procesů obecně. Za těchto podmínek nominální teplota pece odráží rychlost 40 dodávání tepla a ne teplotu lože. Tak je výsledek 1508 °C pro $P_{\text{tot}} \leq 1,1$ kPa ($P_{\text{tot}}/P_{\text{eq}}) \leq$ asi 0,1; příklady 4, 5 a 6) reprezentativní pro to, k čemu dochází při stejném P_{tot} a nominální teplotě pece v rozmezí od 1400 do 1750 °C.

Následující příklady popisují detailněji výhodná provedení způsobu podle vynálezu pro transformaci hořečnatých silikátů (např. olivínu) na:

45 A) Žáruvzdorné hmoty, obsahující periklas, karbid křemíku a popřípadě oxidem hořečnatým obohacený forsterit.

B) Dobře oddělený kovový hořčík a karbid křemíku.

C) Dobře oddělený oxid hořečnatý a karbid křemíku.

Chemické složení a fyzikální údaje pro surové materiály použité v příkladu 1 až 6 jsou uvedeny v tabulce 1. Složení a fyzikální údaje pro granulované uhlík-fosteritové směsi připravené z těchto surovin a použité v experimentech jsou uvedeny v tabulce 2.

Tyto experimenty byly provedeny následujícími postupy.

Postup 1

Laboratorní pokusné zařízení použité v této části práce pro karbotermickou konverzi při teplotě mezi 1200 °C a 1500 °C a tlaku mezi 0,4 a 10,4 kPa briketované směsi surovin je znázorněno na obr. 1.

Vsázky známé hmotnosti se umístí do reaktoru/kondenzátoru, uzavřený konec grafitové trubky uvnitř uzavřeného konce hliníkové trubky. Potom se reaktor/kondenzátor evakuuje, naplní se Ar na požadovaný tlak a přenese do předehřáté pece, rychlostí odpovídající rychlosti zahřívání asi 50 °C/min. Tlak řízený pneumatickým ventilem před vakuovým čerpadlem se udržuje konstantní v reaktoru/kondenzátoru během karbotermické reakce. Plyn, vyvinutý v procesu, se odděluje za čerpadlem a sleduje se koncentrace CO.

Po karbotermickém zpracování se odděleně shromáždí reakční produkty v loži a různé frakce kondenzované z parní fáze, zváží se a vyhodnotí pomocí XRD (rentg. difrakční analýza), TG (termogravimetrická analýza) a SEM/EDS (rastrovací elektronová mikroskopie/spektrometrie pro zjištění rozdělení energií).

Postup 2

Laboratorní zařízení použité v této části práce pro karbotermickou konverzi při 1510 °C a tlaku 1,1 kPa briketované surové směsi je uvedeno na obr. 2.

Vsázky o známé hmotnosti se umístí do reaktoru/kondenzátoru, uzavřený konec grafitové trubky v uzavřeném konci hliníkové trubky. Po evakuaci reaktoru/kondenzátoru se naplní Ar na požadovaný tlak a přenese do předehřáté jednotky pece, rychlostí odpovídající rychlosti zahřívání asi 50 °C/min. Pneumatický ventil pro řízení tlaku mezi kondenzátorem a vakuovou pumpou se použije pro udržování konstantního tlaku v reaktoru/kondenzátoru během karbotermické reakce. Plyn vyvinutý v procesu byl shromážděn po čerpání a byl sledován obsah CO.

Po karbotermickém zpracování byly odděleně odebrány reakční produkty v loži a rozdílné frakce kondenzované z parní fáze byly zváženy a hodnoceny pomocí XRD (rentg. difrakční analýza), TG (termogravimetrická analýza) a SEM/EDS (rastrovací elektronová mikroskopie/spektrometrie pro zjištění rozdělení energií).

Příklady provedení

$p_{\text{tot}} = p_r$ = tlak plynu (experimenty byly prováděny v uzavřené trubici).

Tabulka 1

Chemické složení a fyzikální údaje pra surové materiály použité v pokusech

	olivín 613 hmotn. %	saze Degussa Flamruss 101 hmotn. %
SiO ₂	40,84	-
TiO ₂	0,01	-
Al ₂ O ₃	0,31	-
Fe ₂ O ₃	0,50	-
FeO	8,12	-
MnO	0,13	-
MgO	49,41	-
CaO	0,33	-
Na ₂ O	0,07	-
K ₂ O	0,00	-
P ₂ O ₅	0,01	-
stopové prvky *	0,54	-
LOI (ztráta žiháním při teplotě 1000 °C po dobu 1 hod.)	0,59	-
C	-	98,95
obsah popela	-	0,05
těkavé látky	-	1,00
	100,86	100,0
velikost částic	<45 µm	95 nm
spec.povrch	-	20 m ² /g

* stopové prvky(ppm)

V	10
Cr	1770
Ni	3480
Cu	10
Zn	30
Rb	0
Sr	0
Y	0
Zr	0
Nb	0
Mo	0
Sn	0
Ba	80
La	0
Ce	0
Pt	<0,01
celkem	5380

Tabulka 2

Složení a fyzikální údaje pro směsi uhlík-fosterit použité v pokusech

	olivín 613 hmotn. %	saze Degussa Flamruss 101 hmotn. %
Směs A	77,82	22,18
Směs B	70,00	30,00
velikost briket	0,5 × 1 × 1 cm ³	
porozita	57 % obj.	

A) Výroba žáruvzdorných hmot, obsahujících periklas (MgO), karbid křemíku (SiC) a stopami oxidu hořečnatého obohacený forsterit (Mg₂SiO₄)

5 Příklad 1

V tomto pokuse bylo 11,2 g uhlík-olivínových briket ze směsi A (tabulka 2) zpracováváno podle postupu 1 při 1506 °C a tlaku plynu (P_{tot}) 10,4 kPa po 320 min.

10 Tlak (P_{tot}) byl zvolen tak, aby byl 0,84 rovnovážného tlaku plynu (P_{eq}) vypočteného z termodynamických údajů. Konec reakce po 320 min byl definován zvyšujícím se poklesem ve vývoji CO stanoveného v čerpaném výstupním plynu.

Analytické údaje složení fáze zreagovaného lože a usazených produktů v kondenzátoru jsou shrnuty v tabulce 3. Zreagované lože obsahuje vysoce porézní nazelenalé brikety. Přítomné fáze byly MgO a SiC mikronové velikosti, kapičky Si₂Fe a malé množství zbytkového Mg₂SiO₄ (viz obr. 4). Výtěžek MgO(s) z lože byl 67 %.

15 Část konvertovaného materiálu lože byla mleta a Si₂Fe kapičky byly odstraněny magneticky. Podle prostorové distribuce fází a celkové hmotnosti vzorku bylo stanoveno, že více než 95 % hmotn. původních 8,62 % hmotn. oxidů železa bylo tímto způsobem odstraněno.

20 SEM/EDS analýza (rastrovací elektronová mikroskopie/spektrometrie pro zjištění rozdělení energií) ukazuje, že počet přechodových prvků (Cr, Mn, Ni a Pt), které se objevují ve stopových množstvích v olivínu 613 bylo koncentrováno v Si₂Fe kapičkách. Semikvantitativní analýza uvádí průměrné koncentrace 2 % hmotn. Cr, 0,3 % hmotn. Mn, 3 % hmotn. Ni a 0,1 % hmotn. Pt v Si₂Fe kapkách.

Tabulka 3

Pokus č. 1, souhrn výsledků karbotermické redukce olivínu 613 smíšeného se sazemí:

25	teplota lože	1506 °C	
	tlak plynu	10,4 kPa	
	reakční čas	320 min	
	vsázka	11,2 g	77,82 % olivínu 613
			22,18 % hmotn. sazí

	součet	Si ₂ Fe	% hmotn. vsázky		Mg ₂ SiO ₄	MgO	Mg	C
			Si	SiC				
lože								
1506 °C	52,0	6,3	-	18,7	1,2	25,8	-	-
usazené páry								
1450 °C	3,1	-	-	0,6	0,8	1,7	-	-
1300 °C	2,1	-	-	-	-	1,5	-	0,6
	57,2	6,3	-	19,3	2,0	29,0	-	0,6
CO plynné fáze								
20 °C	37,4				% výtěžek			
získáno	94,6			MgO _{lože}	67,1			
				MgO _{kondenz.}	8,3			
				MgO _{olivín}	3,0			
Mg _{ztráta}	5,0			Mg _{ztráta}	21,6			
	99,6			MgO _{vsázka}	100,0			

Příklad 2

V tomto experimentu bylo 12,5 g uhlík-olivínových briket ze směsi A (tabulka 2) zpracovááno
5 podle postupu 1 při 1580 °C a tlaku plynu (P_{tot}) 31,3 kPa po 260 min.

Tlak (P_{tot}) byl zvolen tak, aby činil 0,97 rovnovážného tlaku plynu (P_{eq}) vypočteného z termodynamických údajů. Konec reakce po 360 min byl definován postupným poklesem ve vývoji CO jak byl stanoven v odčerpávaném výstupním plynu.

10 Zreagované lože obsahuje vysoce porézní brikety zelenavé barvy. Přítomné fáze byly MgO a SiC mikrometrové velikosti, kapičky Si_2Fe a malé množství zbytkového Mg_2SiO_4 . Parní usazený materiál nebyl podrobně analyzován.

Výtěžek MgO(s) vztaženo na lože byl 82 %.

Příklad 3

15 V tomto příkladu bylo 13,5 g uhlík-olivínových briket ze směsi A (tabulka 2) zpracováno podle postupu 1 při 1405 °C a tlaku plynu (P_{tot}) 3,4 kPa po 180 min.

Tlak (P_{tot}) byl zvolen tak, aby činil 0,97 rovnovážného tlaku plynu (P_{eq}) vypočteného z termodynamických údajů. Pokus byl ukončen po 180 min, když ještě byl pozorován vývoj CO podle stanovení v odčerpávaném výstupním plynu.

Ztráta hmotnosti byla pozorována 18,7 % hmotn. včetně určitého množství MgO, které nebylo získáno.

Zreagované lože obsahuje vysoce porézní brikety černozeleňé barvy. Přítomné fáze byly olivín (39 % hmotn.), periklas (17 % hmotn.), SiC (11 % hmotn.), Si₂Fe (3 % hmotn.) a uhlík (11 % hmotn.).

25 Výtěžek MgO(s) vztaženo na lože byl 44 %, zatímco nezreagovaný olivín obsahoval asi 50 % počátečního obsahu MgO.

Dále výzkumné práce na briketách ze směsi A (tabulka 2) za použití Mettler DTA/TG (diferenční termická analýza/termogravimetrická analýza) ukázaly, že velmi malá reakce se objevuje při

1200 °C jestliže proud čistého argonu byl použit pro odstranění plynných reakčních produktů (hodnoceno: $(P_{\text{tot}} - P_{\text{Ar}})/P_{\text{eq}}$ asi 0,97). Po 120 min byla celková hmotnostní ztráta pouze 4 % hmotn. a nebyla pozorována žádná tvorba periklasu (MgO).

B) Produkce dobře odděleného kovového hořčíku (Mg) a karbidu křemíku (SiC)

5 Příklad 4

V tomto pokuse bylo 15 g uhlík-olivínových briket ze směsi A (tabulka 2) zpracovááno postupem 1 při 1510 °C a tlaku plynu (P_{tot}) 1,1 kPa po 103 min.

10 Tlak (P_{tot}) byl zvolen tak, aby činil 0,079 rovnovážného tlaku plynu (P_{eq}) vypočteného z termodynamických údajů. Konec reakce po 103 min byl definován postupným poklesem ve vývoji CO jak bylo stanoveno ve výstupních odčerpávaných plynech.

15 Analytické hodnoty složení fáze zreagovaného lože a usazených produktů v kondenzátoru jsou shrnuty v tabulce 4. Zbytkový materiál lože obsahuje hlavně kapičky Si_2Fe s malým množstvím periklasu (MgO), stopami SiC a žádným forsteritem. Díky nízkému tlaku a asi 1 : 3 molárnímu poměru mezi Mg_2SiO_4 částí olivínu a uhlíku byla většina křemíku a hořčíku z olivínu 613 v surové směsi přeměněna na těkavé látky podle reakce:



Křemík byl znovu usazen jako SiC v nejvyšší části kondenzátoru (1480 °C ± 20 °C) spolu s periklasem (MgO) a malým množstvím forsteritu vytvořeným vratnou reakcí.

20 Výtěžek kovového hořčíku byl 28 % hmotn. vytvořeno v nejstudenější části kondenzátoru (<650 °C). Kovový hořčík obsahuje asi 4,4 % hmotn. periklasu (MgO) jako hlavní nečistotu.

Příklad 5

V tomto příkladu bylo 9,4 g uhlík-olivínových briket ze směsi A (tabulka 2) zpracovááno podle postupu 1 při 1510 °C a celkovém tlaku plynu (P_{tot}) 0,4 kPa po 115 min.

25 Tlak (P_{tot}) byl volen tak, aby byl 0,029 rovnovážného tlaku plynu (P_{eq}) vypočteno z termodynamických údajů. Konec reakce po 115 min byl definován postupným poklesem ve vývoji CO stanoveného v odčerpávaném výstupním plynu.

30 Analytické údaje složení fáze zreagovaného lože a usazených produktů v kondenzátoru jsou shrnuty v tabulce 5. Zbytkový materiál lože obsahuje hlavně kapičky Si_2Fe a malé množství SiC. Díky nízkému tlaku a asi 1 : 3 molárnímu poměru Mg_2SiO_4 částí olivínu a uhlíku, většina křemíku a hořčíku z olivínu 613 v surové směsi odtékala podle rovnice:



Křemík byl většinou znovu usazen jako Si v nejvyšší části kondenzátoru (1300 °C) spolu s malým množstvím forsteritu vytvořeným vratnou reakcí, malým množstvím periklasu (MgO) a stopami SiC.

35 Výtěžek kovového hořčíku byl 74,6 % hmotn. z nejstudenější části kondenzátoru (<650 °C). Hořčík byl usazen jako sloupcovité krystaly (viz obr. 5). Kovový hořčík obsahuje asi 4,9 % hmotn. periklasu (MgO) jako hlavní nečistotu.

Tabulka 4

Pokus č. 4, souhrn výsledků karbotermické redukce olivínu 613 smíšeného se sazemí:

40	teplota lože	1510 °C	
	tlak plynu	1,1 kPa	
	reakční čas	103 min	
	vsázka	15,0 g	77,82 % olivínu 613
			22,18 % hmotn. sazí

	součet	Si ₂ Fe	% hmotn. vsázky					
			Si	SiC	Mg ₂ SiO ₄	MgO	Mg	C
lože								
1510 °C	13,7	13,0	-	stopy	-	0,7	-	-
usazené páry								
1480 °C ± 20 °C	26,5	-	-	8,5	6,2	11,8	-	-
1300 °C ± 100 °C	5,8	-	-	-	-	4,5	-	1,3
925 °C ± 275 °C	9,2	-	-	-	-	6,8	-	2,1
<650 °C	6,5	-	-	-	-	0,3	6,5	-
	61,7	13,0	-	8,5	6,2	24,1	6,5	3,4

CO plynné fáze

20 °C	41,1	% výtěžek	
získáno	102,8	MgO _{lože}	1,8
		MgO _{kondenz.}	60,9
		MgO _{olivín}	9,2
		Mg jako MgO	28,1
		MgO _{vsázky}	100,0

Tabulka 5

Pokus č. 5, souhrn výsledků karbotermické redukce olivínu 613 smíšeného se sazemí:

5	teplota lože	1510 °C	
	tlak plynu	0,4 kPa	
	reakční čas	115 min	
	vsázka	9,4 g	77,82 % olivínu 613
			22,18 % hmotn. sazí

	součet	Si ₂ Fe	% hmotn. vsázky					
			Si	SiC	Mg ₂ SiO ₄	MgO	Mg	C
lože								
1510 °C	11,0	7,1	-	3,9	-	-	-	-
usazené páry								
1300 °C	15,6	-	9,4	stopy	5,1	1,1	-	-
925 °C ± 275 °C	6,3	-	-	-	-	4,8	-	1,5
<650 °C	18,5	-	-	-	-	0,9	17,3	0,3
	51,4	7,1	9,4	3,9	5,1	6,8	17,3	1,8

CO plynné fáze			
20 °C	58,2	% výtěžek	
získáno	109,6	MgO _{lože}	0,0
		MgO _{kondenz.}	17,7
		MgO _{olivín}	7,6
		Mg jako MgO	74,6
		MgO _{vsázky}	99,9

C) Produkce dobře odděleného oxidu hořečnatého a karbidu křemíku

Příklad 6

5 V tomto příkladu bylo 14,2 g uhlík-olivínových briket ze směsi B (tabulka 2) zpracovááno podle postupu 2 při 1510 °C a celkovém tlaku plynu (P_{tot}) 1,1 kPa po 120 min.

Tlak (P_{tot}) byl volen tak, aby byl 0,079 rovnovážného tlaku plynu (P_{eq}) vypočteno z termodynamických údajů. Konec reakce po 120 min byl definován postupným poklesem ve vývoji CO stanoveného v odčerpávaném výstupním plynu.

10 Analytické údaje složení fáze zreagovaného lože a usazených produktů v kondenzátoru jsou shrnuty v tabulce 6. Zbytkový materiál lože obsahuje SiC, kapičky Si_2Fe a malé množství zbytkového uhlíku.

Jediná fáze stanovená v kondenzátoru I udržovaném při 1360 °C byla SiC.

15 Materiál odebraný z kondenzátoru II udržovaném při 800 °C byl jemný černý prášek složený z periklasu (MgO) a uhlíku (C). Uhlík byl odstraněn zahříváním prášku na 800 °C ve vzduchu po 5 hodin. Výsledný prášek byl bílý a pouze fáze detekovaná XRD (rentg. difrakční analýzou) byl periklas (MgO). Výtěžek periklasu byl 95 % hmotn.

Ve výše uvedených pokusech byl použit olivín jako výchozí materiál. Podobné výsledky mohou být získány s jinými silikátovými materiály a surovým oxidem hořečnatým.

Tabulka 6

20 Pokus č. 6, souhrn výsledků karbotermické redukce olivínu smíšeného se sazemí:

teplota lože 1510 °C
tlak plynu 1,1 kPa
reakční čas 120 min
25 vsázka 14,2 g 70,00 % olivínu 613
30,00 % hmotn. sazí

	součet	% hmotn. vsázky						
		Si_2Fe	Si	SiC	Mg_2SiO_4	MgO	Mg	C
lože								
1510 °C	24,5	5	-	18,5	-	-	-	1
usazené páry								
kondenzátor I								
1360 °C	0,2	-	-	0,2	-	-	-	-
kondenzátor II								
800 °C	43,0	-	-	-	-	33	-	10
	67,7	5	-	18,7	-	33	-	11

CO plynné fáze			
20 °C	33,0	% výtěžek	
získáno	100,7	MgO _{lože}	0,0
		MgO _{kondenz.}	95,5
		MgO _{ztráta}	5,0
		MgO _{vsázky}	100,0

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby kovového hořčíku karbotermickou redukcí výchozího materiálu vybraného ze skupiny, zahrnující oxid hořečnatý, obsahující malá množství oxidů Fe, Si, Ca a Al; přírodní a průmyslově vyrobené hořečnatosilikátové materiály; a jejich směsi, např. olivín, **vyznačující se tím**, že zahrnuje

- smísení výchozího materiálu s uhlíkem v množství alespoň 1 mol C/mol SiO₂ plus alespoň 1 mol C/mol FeO plus alespoň 3 mol C/mol Fe₂O₃ plus alespoň 1 mol C/mol MgO;
- zahřívání směsi v redukční zóně na teplotu T_r v intervalu 1400 až 1700 °C, při tlaku p_r v intervalu 0,01 až 1,75 kPa;
- redukcí složky oxidu železa výchozího materiálu na železo v redukční zóně;
- redukcí oxidu křemičitého jako složky výchozího materiálu na SiO, který se částečně převede na SiC a slitinu Si a Fe, Si₂Fe, v redukční zóně, částečně odpařením z redukční zóny a převedením na SiC, Si, a/nebo Mg₂SiO₄ reakcí s uhlíkem v oddělené první kondenzační zóně při tlaku p₁ v rozsahu 0,01 až 1,1 kPa, při teplotě T₁ vyšší než

$$T_{\min} \text{ °C} = \frac{-32217}{2 \log p_1 - 19,92} - 273,15$$

a nižší než (T_{min} + 100 °C), a v každém případě pod T_r, kde p₁ je v kPa;

- redukcí oxidu hořečnatého jako složky výchozího materiálu na plynný kovový hořčík v redukční zóně;
- odpaření uvedeného plynného hořčíku z redukční zóny a kondenzaci uvedeného plynného kovového hořčíku v oddělené sekundární kondenzační zóně uspořádané ve směru od první kondenzační zóny za tlaku p₂ v rozmezí 0,01 až 1,1 kPa, při teplotě T₂ menší než 638 °C; a
- odstranění CO vytvořeného výše uvedenými redukčními postupy ze druhé kondenzační zóny a udržování tlaku p₂ na předem zvolené hodnotě použitím čerpadla;
- příčemž se teplotní gradient mezi první kondenzační zónou a druhou kondenzační zónou udržuje tak strmý, jak je to možné; a
- kde p₂ ≤ p₁ ≤ p_r.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že strmý teplotní gradient mezi první a druhou kondenzační zónou se získá rychlým chlazením, zahrnujícím zavedení plynu z první kondenzační zóny do divergentní trysky, pracující za podmínek podexpanze, vstřikováním uvedené směsi plynu uvedenou divergentní tryskou a umožnění uvedené směsi plynů adiabaticky expandovat při nadzvukové rychlosti, přičemž je expanzní poměr v trysce vybrán v intervalu 12,5 až 2.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že složka oxidu křemičitého z výchozího materiálu je v podstatě převedena na SiC v reakční směsi zpracováním s množstvím přidaného uhlíku v intervalu 3 až 4 mol C/mol SiO₂ plus 1 až 2 mol C/mol FeO plus 3 až 4 mol C/mol Fe₂O₃ plus 1 až 2 mol C/mol MgO.
- 5 4. Způsob podle nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že teplotní gradient mezi redukční zónou a první kondenzační zónou se udržuje tak strmý jak je to možné.
5. Způsob podle nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že oxid hořečnatý použitý jako výchozí materiál obsahuje malá množství oxidů Fe, Si, Ca a Al.
- 10 6. Způsob podle nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že se jako výchozí materiál použije olivín.
7. Způsob podle nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že T_r je menší než 1550 °C, jestliže obsah Al₂O₃ v reakční směsi je větší než 1 % hmotn.
- 15 8. Způsob podle nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že Si₂Fe a kovové železo se připraví ze zbytku v redukční zóně obvyklými metodami jako je magnetické nebo elektrostatické dělení nebo flotace, a potom se oddělí Au a siderofilní prvky jako je Mn, Cr, Ni a kovy skupiny platiny obvyklými metodami jako je loužení.
9. Způsob podle nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že SiC vytvořený v redukční zóně a první kondenzační zóně se získá jako vedlejší produkt ze zbytku v redukční zóně a první kondenzační zóně.
- 20 10. Způsob výroby čistého oxidu hořečnatého karbtermickou redukcí výchozího materiálu vybraného ze skupiny, zahrnující oxid hořečnatý, obsahující malá množství oxidů Fe, Si, Ca a Al; přírodní a průmyslově vyrobené hořečnatosilikátové materiály; a jejich směsi, např. olivín, **vyznačující se tím**, že zahrnuje
- 25 - smísení výchozího materiálu s uhlíkem v množství alespoň 1 mol C/mol SiO₂ plus alespoň 1 mol C/mol FeO plus alespoň 3 mol C/mol Fe₂O₃ plus alespoň 1 mol C/mol MgO;
- zahřívání směsi v reakční zóně na teplotu T_r v intervalu 1400 až 1700 °C, při tlaku p_r v intervalu $0,01 - 10^{(-16381 \cdot (T_r + 273)^{-1} + 10,03)}$ kPa;
- redukcí oxidu železa jako složky výchozího materiálu na železo v redukční zóně;
- 30 - redukcí oxidu křemičitého jako složky výchozího materiálu na SiO, který se z části převede na SiC a slitinu Si a Fe, Si₂Fe, v redukční zóně, částečně se odpaří z redukční zóny a převede se na SiC, Si a/nebo Mg₂SiO₄ reakcí s uhlíkem v oddělené první kondenzační zóně při tlaku p_1 , kde $p_1 \leq p_r$ a při teplotě T_1 vyšší než
- $$T_{\min} \text{ °C} = \frac{-32217}{2 \log p_1 - 19,92} - 273,15$$
- a nižší než $(T_{\min} + 100 \text{ °C})$, a v každém případě pod T_r , kde p_1 je v kPa;
- 35 - redukcí oxidu hořečnatého jako složky výchozího materiálu na plynný kovový hořčík v redukční zóně;
- odpaření uvedeného plynného kovového hořčíku z redukční zóny a reakci uvedeného plynného kovového hořčíku s CO vytvořeným v redukční zóně na MgO a C, a vysrážení těchto reakčních produktů jako směsi uhlíku a oxidu hořečnatého v oddělené oxidační a kondenzační zóně
- 40 uspořádané ve směru od první kondenzační zóny za tlaku p_2 , kde $p_2 \leq p_1$, při teplotě T_2 v intervalu od 638 °C do T_1 ;
- odebrání směsi uhlíku a oxidu hořečnatého z oxidační a kondenzační zóny a odstranění uhlíku z odebraného produktu, např. oxidací; a

- odstranění části CO vytvořeného výše uvedenými redukčními postupy ze druhé kondenzační zóny, který nebyl spotřebován při reakci s Mg, z oxidační a kondenzační zóny a udržování tlaku p_2 na předem zvolené hodnotě použitím čerpadla;

přičemž $p_2 \leq p_1 \leq p_r$.

- 5 11. Způsob výroby čistého oxidu hořečnatého karbotermickou redukcí výchozího materiálu vybraného ze skupiny, zahrnující oxid hořečnatý, obsahující malá množství oxidů Fe, Si, Ca a Al; přírodní a průmyslově vyrobené hořečnatosilikátové materiály; a jejich směsi, např. olivín, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že zahrnuje

10 - smísení výchozího materiálu s uhlíkem v množství alespoň 1 mol C/mol SiO_2 plus alespoň 1 mol C/mol FeO plus alespoň 3 mol C/mol Fe_2O_3 plus alespoň 1 mol C/mol MgO;

- zahřívání směsi v reakční zóně na teplotu T_r v intervalu 1400 až 1700 °C, při tlaku p_r v intervalu $0,01 - 10^{(-16381 \cdot (T_r + 273)^{-1} + 10,03)}$ kPa;

- redukcí oxidu železa jako složky výchozího materiálu na železo v redukční zóně;

15 - redukcí oxidu křemičitého jako složky výchozího materiálu na SiO, který se z části převede na SiC a slitinu Si a Fe, Si_2Fe , v redukční zóně, částečně se odpaří z redukční zóny a převede se na SiC, Si a/nebo Mg_2SiO_4 reakcí s uhlíkem v oddělené první kondenzační zóně při tlaku p_1 , kde $p_1 \leq p_r$ a při teplotě vyšší než

$$T_{\min} \text{ } ^\circ\text{C} = \frac{-32217}{2 \log p_1 - 19,92} - 273,15$$

a nižší než $(T_{\min} + 100 \text{ } ^\circ\text{C})$, a v každém případě pod T_r , kde p_1 je v kPa;

20 - redukcí oxidu hořečnatého jako složky výchozího materiálu na plynný kovový hořčík v redukční zóně;

25 - odpaření uvedeného plynného kovového hořčíku z redukční zóny a reakci uvedeného plynného kovového hořčíku s odděleně přidávaným kyslík obsahujícím plynem jako je molekulární kyslík, vzduch, CO_2 , H_2O a jejich směsi, k oxidu hořečnatému v oddělené oxidační a kondenzační zóně uspořádané ve směru první kondenzační zóny při tlaku p_2 , kde $p_2 \leq p_1$ a při teplotě T_2 v intervalu od 638 °C do T_1 ;

- odebrání oxidu hořečnatého z oxidační a kondenzační zóny a, je-li to nezbytné, odstranění uhlíku z odebraného produktu oxidací; a

30 - odstranění plynů vytvořených výše uvedenými redukčními postupy z oxidační a kondenzační zóny a udržování tlaku p_2 na předem zvolené hodnotě použitím čerpadla;

přičemž $p_2 \leq p_1 \leq p_r$.

35 12. Způsob podle nároku 10 nebo 11, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se oxid křemičitý jako složka výchozího materiálu v podstatě převede na SiC v reakční směsi zpracováním s množstvím přidaného uhlíku v intervalu 3 až 4 mol C/mol SiO_2 plus 1 až 2 mol C/mol FeO plus 3 až 4 mol C/mol Fe_2O_3 plus 1 až 2 mol C/mol MgO.

13. Způsob podle nároků 10 až 12, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se teplotní gradient mezi redukční zónou a první kondenzační zónou udržuje tak strmý jak je to možné.

14. Způsob podle nároků 10 až 13, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se teplotní gradient mezi první kondenzační zónou a oxidační a kondenzační zónou udržuje tak strmý jak je to možné.

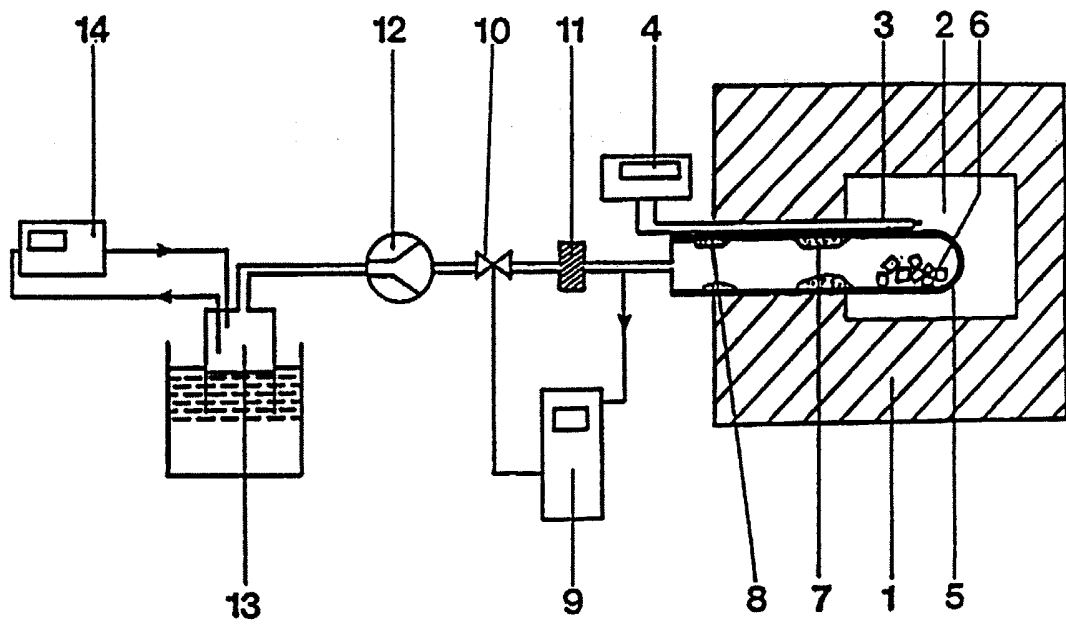
40 15. Způsob podle nároků 10 až 14, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se jako výchozí materiál použije oxid hořečnatý, obsahující malá množství oxidů Fe, Si, Ca a Al.

16. Způsob podle nároků 10 až 14, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se jako výchozí materiál použije olivín.

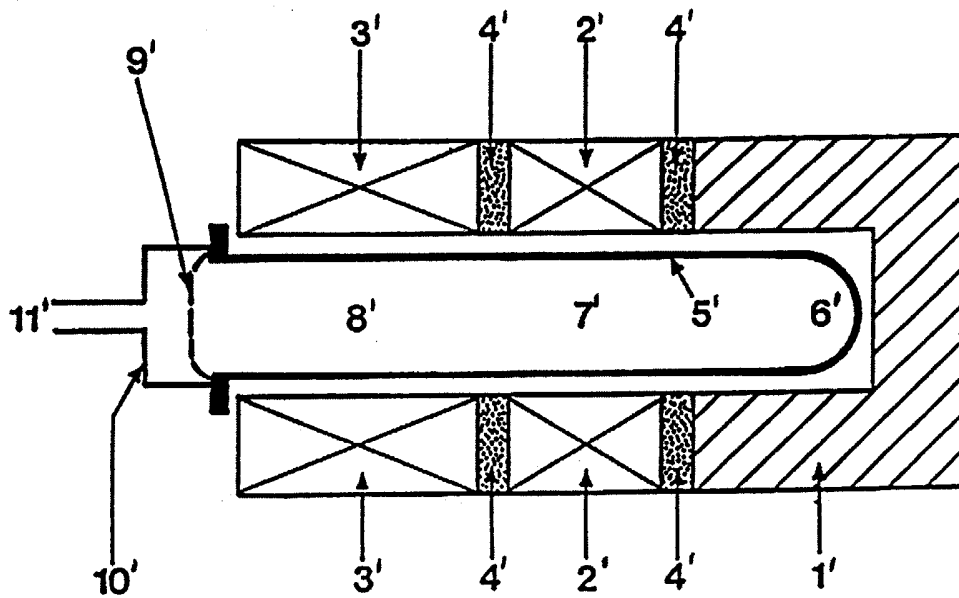
17. Způsob podle nároků 10 až 16, **vyznačující se tím**, že T_r je menší než 1550 °C, jestliže obsah Al_2O_3 v reakční směsi je větší než 1 % hmotn.
18. Způsob podle nároků 10 až 17, **vyznačující se tím**, že Si_2Fe a kovové železo se připraví ze zbytku v redukční zóně obvyklými metodami jako je magnetické nebo elektrostatické dělení nebo flotace, a potom se oddělí Au a siderofilní prvky jako je Mn, Cr, Ni a kovy skupiny platiny obvyklými metodami jako je loužení.
19. Způsob podle nároků 10 až 18, **vyznačující se tím**, že SiC vytvořený v redukční zóně a první kondenzační zóně se získá jako vedlejší produkt ze zbytku v redukční zóně a první kondenzační zóně.
20. Způsob zpracování výchozího materiálu pomocí karbotermické redukce, vybraného ze skupiny, zahrnující oxid hořečnatý, obsahující malá množství oxidů Fe, Si, Ca a Al; přírodní a průmyslově vyrobené hořečnatosilikátové materiály; a jejich směsi, např. olivín, **vyznačující se tím**, že zahrnuje
- smísení výchozího materiálu s uhlíkem v množství alespoň 1 mol C/mol SiO_2 plus alespoň 1 mol C/mol FeO plus alespoň 3 mol C/mol Fe_2O_3 plus alespoň 1 mol C/mol MgO,
 - zahřívání směsi v reakční zóně na teplotu T_r v intervalu 1400 až 1800 °C, výhodně méně než 1700 °C, při tlaku p_r v intervalu
- $$10^{(-16381 \cdot (T_r + 273)^{-1} + 10,03)} - 10^{(-17043 \cdot (T_r + 273)^{-1} + 10,75)} \text{ kPa},$$
- přičemž se
- redukuje oxid železa jako složka výchozího materiálu na železo v reakční směsi;
 - převede se oxid křemičitý jako složka výchozího materiálu alespoň z části na SiC a slitinu Si a Fe, Si_2Fe , v reakční zóně, a
 - oxid hořečnatý jako složka výchozího materiálu se alespoň z části převede na oxid hořečnatý - periklas,
- odebere se z reakční zóny v podstatě plně konvertovaná směs obsahující výše uvedené složky jako konečný produkt pro žáruvzdorné hmoty;
- odebere se CO vytvořený výše uvedeným redukčním zpracováním z reakční zóny a udržuje se tlak p_r v reakční zóně na předem zvolené hodnotě použitím čerpadla a
 - je-li to žádoucí, vysráží se směs MgO, Mg_2SiO_4 , Si a SiC z plynu odebraného z reakční zóny v oddělené kondenzační zóně uspořádané ve směru od čerpadla, při tlaku $p_1 \leq p_r$ a při teplotě v intervalu 800 až 1500 °C a získá se uvedený vysrážený materiál.
21. Způsob podle nároku 20, **vyznačující se tím**, že zahrnuje smísení uvedeného materiálu s uhlíkem v množství 2,9 až 3,3 mol C/mol SiO_2 plus 1,0 až 1,3 mol C/mol FeO plus 3,0 až 3,4 mol C/mol Fe_2O_3 plus 0,0 až 0,25 mol C/mol MgO.
22. Způsob podle nároků 20 a 21, **vyznačující se tím**, že se reakční teplota T_r udržuje v intervalu 1400 až 1500 °C a MgO a Mg_2SiO_4 se vysráží v kondenzační zóně vstřikováním kyslík obsahujícího plynu jako je molekulární kyslík, vzduch, CO_2 , CO, H_2O a jejich směsi.
23. Způsob podle nároků 20 až 22, **vyznačující se tím**, že se jako výchozí materiál použije oxid hořečnatý, obsahující malá množství oxidů Fe, Si, Ca a Al.
24. Způsob podle nároků 20 až 22, **vyznačující se tím**, že se jako výchozí materiál použije olivín.
25. Způsob podle nároků 20 až 24, **vyznačující se tím**, že T_r je menší než 1550 °C, jestliže obsah Al_2O_3 v reakční směsi je větší než 1 % hmotn.

26. Způsob podle nároků 20 až 25, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že Si_2Fe a kovové železo se oddělí ze zbytku v redukční zóně obvyklými metodami jako je magnetické nebo elektrostatické dělení nebo flotace, a potom se oddělí Au a siderofilní prvky jako je Mn, Cr, Ni a kovy skupiny platiny obvyklými metodami jako je loužení.
- 5 27. Způsob podle nároků 20 až 26, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že SiC vytvořený v redukční zóně a první kondenzační zóně se získá jako vedlejší produkt ze zbytku v redukční zóně a první kondenzační zóně.
- 10 28. Způsob podle nároků 20 až 27, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že MgO vytvořený v redukční zóně a první kondenzační zóně se získá jako vedlejší produkt ze zbytku v redukční zóně a první kondenzační zóně.

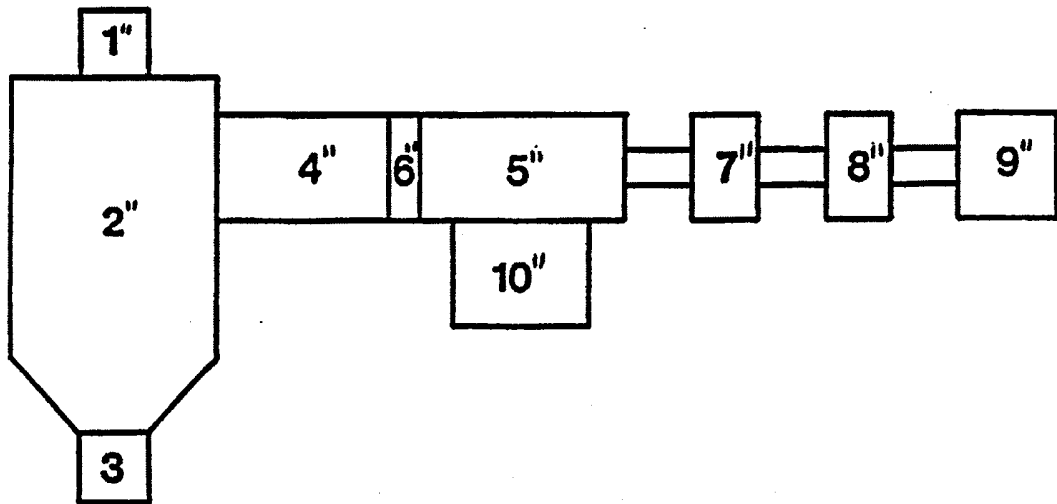
4 výkresy



Obr. 1



Obr. 2



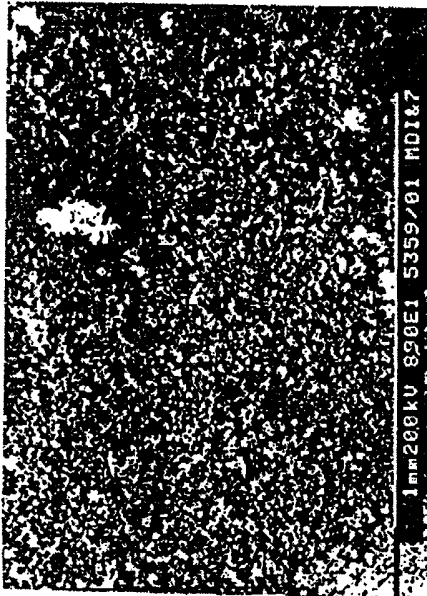
Obr. 3



Obr. 4B



Obr. 5B

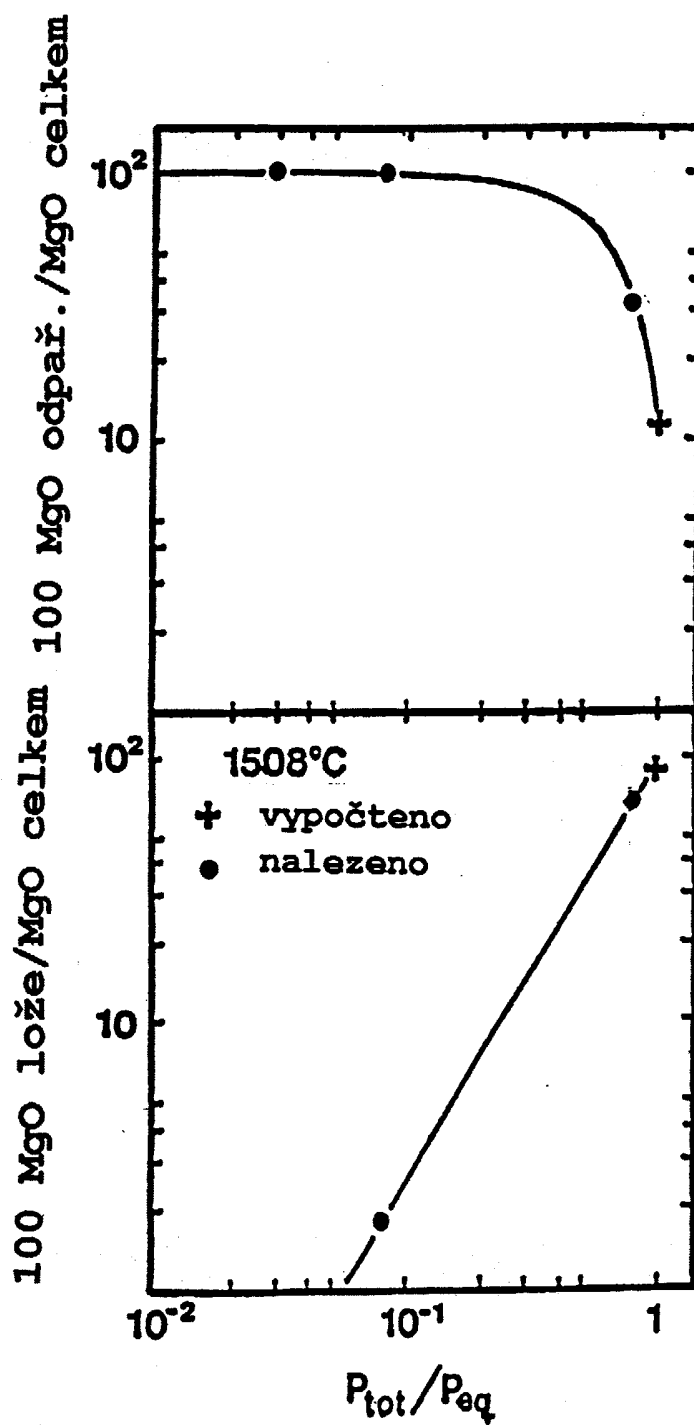


Obr. 4A



Obr. 5A

Obr. 6



Konec dokumentu