



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

208 296

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 06 08 79
(21) PV 5400-79

(51) Int. Cl.³ CO 1 F 5/24

(40) Zverejnené 31 12 80
(45) Vydané 01 11 81

(75)
Autor vynálezu ZIKMUND MIROSLAV RNDr., ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby trihydrátu uhličitanu horečnatého

Vynález rieši spôsob výroby trihydrátu uhličitanu horečnatého vysokej čistoty z prírodných magnezitových surovín alebo z odpadov magnezitového priemyslu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že sa vo vodnom roztoku obsahujúcom mravčan amónny alebo mravčan horečnatý a uhličitan amónny selektívne lúžia prírodné uhličitanové nerastné suroviny alebo odpady magnezitového priemyslu, predtým vypražené v teplotnom rozmedzí 800 až 1200 °C, pridávané v práškovej podobe a dávkované podľa obsahu rozpustnej horečnatej a vápenatej zložky, pričom sa v reakčnom prostredí udržiava pH 7 až 10 a z roztoku vylúženej horečnatej zložky sa po odfiltrovaní nerozpustnej časti suroviny pri 20 až 60 °C vyzráža trihydrát uhličitanu horečnatého prídávaním plynného kysličníka uhličitého a amoniaku.

Trihydrát uhličitanu horečnatého slúži na prípravu kysličníka horečnatého vysokej čistoty, ktorý je základom zásaditých žiaruvzdorných materiálov v oceliarstve a po-

užíva sa aj pri výrobe taveného kysličníka horečnatého pre elektrotechnický priemysel, v celulózo-papierenskom priemysle, v gumárenskom a plastikárskom priemysle atď.

Vynález sa týka spôsobu výroby trihydrátu uhličitanu horečnatého vysokej čistoty z prírodných magnezitových surovín alebo z odpadov magnezitového priemyslu, obsahujúcich ako hlavnú kationovú zložku horčík.

Trihydrát uhličitanu horečnatého $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (minerál nesquehonit) sa priemyselne získava predovšetkým ako medziprodukt pri výrobe kysličníka horečnatého vysokej čistoty (nad 98 % MgO), ktorý je základom zásaditých žiaruvzdorných materiálov v oceliarstve a používa sa aj pri výrobe taveného kysličníka horečnatého pre elektrotechnický priemysel, ďalej pri výrobe tzv. ľahkých a aktívnych foriem magnézie, využiteľných v strojárstve pri úprave povrchov plechov, v celulózopapierenskom priemysle pri tzv. magnéziumbisulfitovom spôsobe výroby buničiny, v gumárskom a plastikárskom priemysle ako prísada do kaučukov a plastov, v priemysle spracovania ropy a v petrochemickom priemysle ako katalyzátor a nosič katalyzátorov, v stavebníctve pri príprave tzv. Sorelovej maltoviny, vo farmaceutickom priemysle na prípravu neutralizačných prostriedkov, pást a púdov a i.

Spôsob výroby trihydrátu uhličitanu horečnatého vysokej čistoty z prírodných magnezitových surovín alebo z odpadov magnezitového priemyslu, obsahujúcich ako hlavnú kationovú zložku horčík, rieši československé autorské osvedčenie č. 194 644. Jeho podstatou je reakcia kysličníka horečnatého, vznikajúceho pražením znečisteného magnezitu, s vodným roztokom amónnych solí karboxylových kyselín všeobecného zloženia RCO_2NH_4 (kde $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{H}_2\text{NCH}_2$) a šťavelanu amónneho, pričom zlúčeniny kremíka, železa, vápnika a iných prímiesových kovov zostávajú pri dodržaní požadovaných reakčných podmienok nerozpustené a možno ich odstrániť filtráciou. Zo vzniknutého roztoku karboxylátu horečnatého sa pôsobením kysličníka uhličitého a amoniaku vyzráža trihydrát uhličitanu horečnatého a súčasne sa tvorí roztok východiskového karboxylátu amónneho, použiteľného na ďalšie lúženie horečnatej suroviny.

Nevýhodou postupu podľa autorského osvedčenia č. 194 644 je jednak nevyhnutnosť pridávať do reakčnej sústavy šťavelan amónny, účinkom ktorého sa odstráni prevažná časť vápnika, pochádzajúceho z použitej horečnatej suroviny, z lúžiaceho roztoku v podobe šťavelanu vápenatého, jednak pokles lúžiacej spôsobilosti regenerovaného lúžiaceho roztoku v opakovaných výrobných cykloch v dôsledku postupného vzrastu obsahu uhličitanu amónneho v roztoku v závislosti od reakčných podmienok.

Vyššie uvedené nevýhody nemá spôsob výroby trihydrátu uhličitanu horečnatého podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že sa vo vodnom roztoku, obsahujúcom mravčan amónny o hmotn. koncentrácii 10 až 25 % a prípadne mravčan horečnatý o hmotn. koncentrácii až 5 % v závislosti od obsahu zlúčenín vápnika vo východiskovej horečnatej surovine, selektívne lúžia prírodné uhličitanové nerastné suroviny alebo odpady magnezitového priemyslu, obsahujúce ako hlavnú kationovú zložku horčík, predtým vypražené v teplotnom rozmedzí 800 až 1200 °C, pridávané v práškovej podobe a dávkované podľa obsahu rozpustnej horečnatej a vápenatej zložky, výhodne v pomere 5 až 15 hmotn. dielov praženej horečnatej suroviny na 100 hmotn. dielov lúžiaceho roztoku zahriateho na 50 až 100 °C, pričom sa v reakčnom prostredí pomocou rozpustného amoniaku udržiava pH 7 až 10, výhodne 7,5 až 8

208 296

a z roztoku vylúženej horečnatej zložky sa po odfiltrovaní nerozpustnej časti suroviny pri 20 až 60 °C, výhodne pri 40 až 50 °C, vyzráža trihydrát uhličitanu horečnatého prídávaním plynného kysličníka uhličitého a amoniaku spočiatku pri pH 7 až 9, na konci zrážania pri pH 10 až 11. Pri spôsobe podľa vynálezu sa s výhodou postupuje tak, že sa ako lúžiaceho roztoku na selektívne lúženie vypraženej horečnatej suroviny použije roztok ostávajúci po vyzrážaní a odfiltrovaní trihydrátu uhličitanu horečnatého, do ktorého sa prídá kysličník vápenatý, mravčan vápenatý a voda v množstve, odpovedajúcom obsahu uhličitanu amónneho vo filtráte, obsah kysličníka vápenatého v lúžnej surovine a úbytku mravčanu amónneho a vody v priebehu výrobného postupu.

Výhodou navrhnutého výrobného postupu je, že predstavuje uzavretý výrobný cyklus bez škodlivých plynných exhalátov alebo odpadových vôd, ako aj bez vedľajších produktov, keďže regenerovaný lúžiaci roztok, obsahujúci predovšetkým mravčan amónny, sa vracia spolu s uvoľneným amoniakom späť do výroby. Na výrobu možno výhodne použiť menej hodnotné horečnaté uhličitanové suroviny s vysokým obsahom zlúčenín kremíka, železa, hliníka, vápnika a iných prímесových kovov, bez ich predchádzajúceho zušľachtovania fyzikálnymi metódami (napr. gravitačným triedením v ťažkých suspenziách alebo flotáciou), ako aj odpady magnetitového priemyslu (napr. vypražené úletové prachy alebo odpady z fyzikálnych úpravnických postupov), pričom sa získa trihydrát uhličitanu horečnatého vysokej čistoty, neobsahujúci chloridy, dusičnany, sírany, ani iné nežiadúce anióny, s obsahom kysličníkov kremíka, železa a hliníka vždy pod 0,2 %, s obsahom kysličníka vápenatého pod 1 % a s obsahom kysličníka horečnatého nad 98 % po prepočítaní na vyžíňaný stav.

Príklad 1

100 hmotn. dielov praženca magnezitu o zložení 81,5 % kysličníka horečnatého, 7,2 % kysličníka vápenatého, 9,1 % kysličníka železitého a 2,2 % kysličníka kremičitého, pripraveného pražením breuneritického magnezitu pri 1000 °C po dobu 4 h, rozomletého a preosiateho cez sito s otvormi 0,06 mm, sa za stáleho miešania nechá pri 80 °C 2 h. reagovať s 1500 hmotn. dielmi vodného roztoku obsahujúceho 300 hmotn. dielov mravčanu amónneho, 25 hmotn. dielov mravčanu horečnatého a 16 hmotn. dielov uhličitanu amónneho. Nerozpustný zvyšok sa oddelí filtráciou a z filtrátu, zahriateho na 50 °C sa súčasne privádzaným kysličníkom uhličitým a amoniakom, dávkovaným v takom pomere, aby reakčné prostredie malo pH 8, zráža po dobu 2 h. trihydrát uhličitanu horečnatého. Po tejto dobe sa prídavkom amoniaku zvýši pH na 10,5 a zráža sa za stáleho miešania ešte 30 min. Po odfiltrovaní a premytí zrazeniny sa získa 250 hmotn. dielov trihydrátu uhličitanu horečnatého o obsahu 28,5 hmotn. % kysličníka horečnatého. Do filtrátu sa prídá 25 hmotn. dielov kysličníka vápenatého a 3 hmotn. diely mravčanu vápenatého. Vylúčená zrazenina uhličitanu vápenatého sa oddelí filtráciou a filtrát sa použije na lúženie ďalšieho podielu praženca magnezitu.

Príklad 2

100 hmotn. dielov úletového prachu z praženia magnezitu, vyžíňaného pri 1000 °C, o zložení 86,5 % kysličníka horečnatého 4,2 % kysličníka vápenatého, 2,5 % kysličníka

kremičitého a 6,3 % kysličníka železitého, sa za stáleho miešania nechá 2 h. pri teplote 90 °C reagovať s 1600 hmotn. dielmi vodného roztoku obsahujúceho 320 hmotn. dielov mravčanu amónneho a 10 hmotn. dielov uhličitanu amónneho. Nerozpustený zvyšok sa oddelí filtráciou a z filtrátu sa súčasne privádzaným plynným kysličníkom uhličitým a amoniakom, dávkovaným v takom pomere, aby reakčné prostredie malo počas prvých 2 hodín zrážania pH 8,5, počas posledných 30 min. zrážania pH 10, pri teplote 55 °C za stáleho miešania vylúči kryštalický trihydrát uhličitanu horečnatého. Jeho termickým rozkladom nad teplotou 450 °C možno pripraviť 80 hmotn. dielov kysličníka horečnatého o zložení 99 % kysličníka horečnatého, 0,8 % kysličníka vápenatého, 0,1 % kysličníka kremičitého, 0,1 % kysličníka železitého.

Príklad 3

100 hmotn. dielov praženca magnezitu o zložení ako v príklade 1 sa za stáleho miešania nechá 3 h. pri teplote 95 °C reagovať s 2500 hmotn. dielmi vodného roztoku obsahujúceho 375 hmotn. dielov mravčanu amónneho, 35 hmotn. dielov mravčanu horečnatého a 16 hmotn. dielov uhličitanu amónneho. Nerozpustený zvyšok sa oddelí filtráciou a z filtrátu, zahriateho na 40 °C sa kysličníkom uhličitým a amoniakom, dávkovaným v takom pomere, aby reakčné prostredie malo pH 8 až 9, vyzráža 340 hmotn. dielov trihydrátu uhličitanu horečnatého o zložení ako v príklade 2 (po prepočítaní na vyžíhaný produkt).

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby trihydrátu uhličitanu horečnatého vyznačujúci sa tým, že sa vo vodnom roztoku, obsahujúcom mravčan amónny o hmotn. koncentrácii 10 až 25 % a prípadne mravčan horečnatý o hmotn. koncentrácii až 10 % a uhličitan amónny o hmotn. koncentrácii až 5 % v závislosti od obsahu zlúčenín vápnika vo východiskovej horečnatej surovine, selektívne lúžia prírodné uhličitanové nerastné suroviny alebo odpady magnezitového priemyslu, obsahujúce ako hlavnú kationovú zložku horčík, predtým vypražené v teplotnom rozmedzí 800 až 1200 °C, pridávané v práškovej podobe a dávkované podľa obsahu rozpustnej horečnatej a vápenatej zložky, výhodne v pomere 5 až 15 hmotn. dielov praženej horečnatej suroviny na 100 hmotn. dielov lúžiaceho roztoku zahriateho na 50 až 100 °C, pričom sa v reakčnom prostredí pomocou rozpustného amoniaku udržiava pH 7 až 10, výhodne 7,5 až 8, a z roztoku vylúženej horečnatej zložky sa po odfiltrovaní nerozpustnej časti suroviny pri 20 až 60 °C, výhodne pri 40 až 50 °C, vyzráža trihydrát uhličitanu horečnatého pridávaním plynného kysličníka uhličitého a amoniaku spočiatku pri pH 7 až 9, na konci zrážania pri pH 10 až 11.
2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa ako lúžiaceho roztoku na selektívne lúženie vypraženej horečnatej suroviny použije roztok ostávajúci po vyzrážaní a odfiltrovaní trihydrátu uhličitanu horečnatého, do ktorého sa pridá kysličník vápenatý, mravčan vápenatý a voda v množstve, odpovedajúcom obsahu uhličitanu amónneho vo filtráte, obsahu kysličníka vápenatého v lúžnej surovine a úbytku mravčanu amónneho a vody v priebehu výrobného postupu.