



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

234035

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 01 F 5/10

(22) Přihlášeno 04 11 81
(21) (PV 8103-81)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 07 11 80
(A 5492/80) (Rakousko)

(40) Zveřejněno 13 08 84

(45) Vydáno 15 10 86

(72) Autor vynálezu

GROHMANN HELMUT dr., BRUCK AN DER MUR, STADLER PETER, ST. JAKOB BEI
MIXNITZ (RAKOUSKO)

(73) Majitel patentu

VEITSCHER MAGNESITWERKE-ACTIEN-GESELLSCHAFT, WIEN (RAKOUSKO)

(54) Způsob výroby slinuté magnézie

Vynález se týká způsobu výroby slinuté magnézie z kyslíčnicku hořečnatého, vznikajícího pyrolýzou solanky chloridu hořečnatého připravené rozpouštěním hořečnatých výchozích surovin v kyselině chlorovodíkové. Přitom se odpadní plyn ze slinovací pece, zpracovávající kyslíčnick hořečnatý na slinutou magnézii, před odvedením do atmosféry podrobuje vypírání rmutem chloridu hořečnatého, přičemž se tento rmut chloridu hořečnatého odebírá ze stupňů procesu, předcházejících pyrolýze, a po vypírce odpadního plynu se do uvedených stupňů procesu opět vrací.

Vynález se týká způsobu výroby slinuté magnézie z kysličníku hořečnatého, vznikajícího pyrolýzou solanky chloridu hořečnatého připravené rozpuštěním hořečnatých surovin v kyselině chlorovodíkové a následným zpracováním vysrážením a oddělením nečistot, které se nacházejí ve rmutu chloridu hořečnatého vzniklého při rozpouštění, přičemž se ke rmutu popřípadě přidává látka uvolňující síranové ionty k vysrážení a oddělení vápníku v podobě síranu vápenatého.

Vychází-li se při výrobě slinuté magnézie s co nejmenším obsahem nečistot z kysličníku hořečnatého vyrobeného pyrolýzou solanky chloridu hořečnatého, vzniká při slinování odpadní plyn, obsahující chlorovodík a kysličník siřičitý jakož i popřípadě kysličník sírový, které by při bezprostředním vypuštění do atmosféry vyvolaly nežádoucí popřípadě nepřipustné znečištění životního prostředí. Část kysličníku siřičitého přitom pochází z topení nutného pro slinování, zatímco ostatní pochází z rozkladu nečistot, které se dostaly do slinovaného kysličníku hořečnatého během jeho přípravy.

Bylo již navrženo vypírat odpadní plyny, které vznikají při slinování magnezitového materiálu, tedy materiálu sestávajícího z přírodního uhličitanu hořečnatého, a které obsahují obvykle kromě prachu kysličníku hořečnatého sloučeniny síry, jež pocházejí částečně z vytápění slinovací pece a částečně z pojiva, vodou, přičemž se kysličník hořečnatý suspenduje ve vodě a reaguje se sloučeninami síry přítomnými v odpadním plynu, takže se z něho odstraňuje. Přitom je zapotřebí provádět toto vypírání v několika stupních, aby se ze sloučenin síry obsažených v odplyně vyrobila látka použitelná v magnezitové technice, totiž síran hořečnatý, a tím zabránit pouhému převedení problému týkajícího se odpadního plynu na problém odpadních vod nebo skládky.

Použití tohoto vypírání odpadních plynů při způsobu slinování kysličníku hořečnatého by za předpokladu dostatečného čištění odpadních plynů poskytovalo vypírací vodu, v níž se vyskytují chlorovodík a sloučeniny síry ve velmi zředěné podobě, takže jejich recyklace by měla za následek nehospodárně vysoké náklady na energii.

Cílem vynálezu je tedy poskytnout způsob čištění odpadního plynu vznikajícího při slinování kysličníku hořečnatého, získaného výše uvedeným způsobem, jímž by bylo možné v jednoduchém zařízení a energeticky příznivým postupem odstranit za účelem ochrany životního prostředí škodlivé podíly z odpadního plynu a užitečně je recyklovat.

Výše uvedené nedostatky nové způsob podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se odpadní plyn ze slinovací pece před odvedením do atmosféry podrobí vypírání rmutem chloridu hořečnatého, který se odebírá ze rmutu sloužícího k přípravě solanky chloridu hořečnatého, a takto použitý vypírací rmut se opět vrací do rmutu chloridu hořečnatého sloužícího k přípravě solanky chloridu hořečnatého.

Výhodně se k vypírání odpadního plynu použije rmutu chloridu hořečnatého obsahujícího suspendovaný hydroxid železitý a to vzhledem k žádoucí konverzi kysličníku siřičitého, absorbovaného z odpadního plynu do vypírací kapaliny, na kysličník sírový, z něhož vznikají ve rmutu chloridu hořečnatého síranové ionty, jimiž se vysrážejí obvykle nežádoucí ionty vápníku. Pokud rmut chloridu hořečnatého neobsahuje již dostatečně vysoký podíl hydroxidu železitého z výchozího materiálu rozkládaného kyselinou chlorovodíkovou, jak tomu většinou bývá, může se k výchozímu materiálu nebo rmutu chloridu hořečnatého přidat příslušné množství železa nebo vhodné sloučeniny železa.

Zjistilo se, že je obzvlášť výhodné použít pro vypírání rmut chloridu hořečnatého s obsahem 10 až 70 g/litr čerstvě sraženého hydroxidu železitého. K tomu je třeba poznamenat, že čerstvě sražený hydroxid železitý podporuje oxidaci kysličníku siřičitého na kysličník sírový.

Jednoduše se způsob podle vynálezu - za dosažení dobré účinnosti vypírky - provádí tak, že se k praní odplynou použije rmut chloridu hořečnatého, v němž jsou ještě obsaženy nečistoty a k němuž byla předtím přidána látka, snižující kyselost rmutu, pro úpravu hodnoty pH příznivé pro vysrážení nečistot.

Obvzlášť jednoduchý a vzhledem k zařízení výhodný postup, jímž se dosáhne příznivého průběhu procesu s hlediska okamžiku vnášení látek, získaných zpět z odpadního plynu, do přípravy solanky chloridu hořečnatého, vznikne, jestliže se rmut chloridu hořečnatého, sloužící k vypírání odpadního plynu, odebírá z nádrže pro srážení nečistot a po použití se opět do této nádrže vrací.

Pro přivedení kyslíku nutného k oxidaci se do rmutu chloridu hořečnatého určeného pro vypírání odpadního plynu vhání výhodně vzduch. Může se však též přivádět vzduch do již použitého vypíracího rmutu popřípadě do rmutu chloridu hořečnatého, sloužícího k přípravě solanky chloridu hořečnatého, k níž se použitý vypírací rmut přidává.

Dále je pro srážení nečistot obsažených ve rmutu chloridu hořečnatého a pro co nejdokonalější vypírání odpadního plynu příznivé, jestliže se pH rmutu chloridu hořečnatého určeného k vypírání odpadního plynu upraví na hodnotu 3,5 až 7.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že se škodliviny odpadního plynu vyperou jednoduchým jednostupňovým postupem a bez odpadního vodního balastu a potřeby dalšího zpracování nebo meziskladování se přivedou zpět do procesu, přičemž tato recyklace zlepšuje látkovou bilanci úpravárenského postupu a současně umožňuje přestupem tepla do vypírací kapaliny šetřit energii, kterou by bylo třeba přivádět při procesu úpravy popřípadě při tepelném rozkladu solanky chloridu hořečnatého

Rmut chloridu hořečnatého, použitý při způsobu podle vynálezu jako prací kapalina, je silně puřován v něm obsaženými látkami, zejména kysličníkem hořečnatým a hydroxidem hořečnatým, takže se jeho hodnota pH absorpcí chlorovodíku, kysličníku siřičitého a kysličníku siřového téměř nemění, čímž je možné odloučit chlorovodík a kysličníky síry pouze v jediném vypíracím stupni.

Stykem s horkými plyny ze slinovací pece se ze rmutu chloridu hořečnatého, sloužícího jako prací kapalina, odpaří voda a tím se získá solanka s vyšší koncentrací, z čehož vyplývá úspora energie při pyrolýze solanky. Současně to má za následek zvýšení kapacity zařízení sloužícího pro pyrolýzu solanky chloridu hořečnatého.

Odpadní plyn ze slinovací pece, který se má proprat, se může před vypírkou odprašit. Odprašování se však nemusí provádět, protože pračka, sloužící podle vynálezu k vypírání chlorovodíku a kysličníků síry, působí současně jako odprašovací zařízení. Vypraný prach pak slouží jako srážedlo železa a podobných nečistot ve výchozím materiálu, takže tímto mokřým odprašováním lze též dosáhnout úspor na přidávaných srážedlech.

Vynález je dále objasněn s odkazy na připojený výkres, který schematicky znázorňuje zařízení, určené k provádění způsobu podle vynálezu.

Zařízení, znázorněné na výkresu, sestává z první srážecí nádrže 1, kterou lze plnit potrubím 3 kyselinou chlorovodíkovou, a z prvního dávkovacího zařízení 2 pro plnění rozmělněným výchozím hořečnatým materiálem, například surovým magnezitem nebo surovým hadcem. Výchozí materiál se přitom rozloží kyselinou chlorovodíkovou, přičemž rozklad, započatý v první srážecí nádrži 1, pokračuje ve dvou dalších nádržích 4 a 5 a v nich prakticky končí. Nádrže 4 a 5 jsou vybaveny stejně jako první srážecí nádrž 1 míchadlem. Z nádrže 5 přichází takto vzniklý rmut chloridu hořečnatého do další nádrže 6, na níž se nachází druhé dávkovací zařízení 7 pro přidávání srážedla. Dále je tato nádrž 6 vybavena míchadlem a potrubím 8 pro zavádění stlačeného vzduchu do rmutu chloridu hořečnatého nacházejícího se v nádrži 6. Spojova-

cím potrubím přichází rmut chloridu hořečnatého z nádrže 6 do nádrže 11, která je rovněž opatřena míchadlem a přívodem 12 vzduchu, a v níž srážecí reakce pokračuje. Z nádrže 11 se rmut dopravuje čerpadlem a potrubím 13 do filtru 14, kde se oddělí nečistoty, vysrážené v nádržích 6 a 11 přidavkem srážedla. Z filtru 14 proudí solanka chloridu hořečnatého potrubím 15 do výměníku 16 tepla, vytvořeného jako pračka plynu. Koncentrovaná solanka chloridu hořečnatého, odtékající z výměníku 16 tepla, se může v případě potřeby zbavit iontů vápníku přidavkem síranových iontů (například přidavkem síranu hořečnatého) v separační stanici 40, jak je to popsáno v rakouském patentu č. 347 403. V případě, že nejsou ionty vápníku přítomné, mohou se ve stejné srážecí a separační stanici 40 vysrážet a odstranit nežádoucí síranové ionty přidavkem iontů vápníku (například ve formě chloridu vápenatého) ve formě síranu vápenatého.

Potrubím 17 se vyčištěná, koncentrovaná solanka chloridu hořečnatého čerpá do pece 21 vytápěné hořáky 22 a 23, ve které vzniká ze solanky pyrolýzou kysličník hořečnatý, který se vybírá na spodní straně pece 21. Při pyrolýze vzniká kromě kysličníku hořečnatého též vodní pára a chlorovodík, které odcházejí spolu s odpadním plynem (spalinami) hořáků 22 a 23 z pece 21 potrubím 19. Odpadní plyny se zbaví v cyklonu 18 tuhých součástí a přichází nejdříve potrubím 20 do výměníku 16 tepla, vytvořeného jako pračka plynu, a odevzdá zde část svého tepelného obsahu jakož i zbytkový obsah prachu, sestávajícího z kysličníku hořečnatého, solance chloridu hořečnatého. Po výměníku 16 proudí odpadní plyn potrubím 36 a absorpční kolonou 37, kde se z odpadního plynu vypere chlorovodík a vzniká kyselina chlorovodíková pro rozklad. Takto vyčištěný odpadní plyn odchází z absorpční kolony 37 potrubím 38 odpadního plynu přes dmýhadlo 39 do komína 35. Kyselina chlorovodíková vzniklá v absorpční koloně 37 se vede potrubím 3 do první nádrže 1. Do potrubí 3 se může popřípadě vřadit (nezakreslený) zásobník kyseliny chlorovodíkové.

Kysličník hořečnatý se z pece 21 dopravuje dopravním zařízením 24 do zpracovací stanice 25 a tam se zhušťuje. Takto vzniklý materiál, který může mít formu tvarovek, například briquet, se pak dopravuje dopravníkem 26 do slinovací pece 27, vytápěné hořáky 28, 29. Ve výkrese je znázorněna jako příklad slinovací pece šachtová pec, může se však použít též rotační pec nebo jiné slinovací zařízení. Odpadní plyn ze slinovací pece 27 se po odprášení v cyklonu 30 vede potrubím 31 do pračky 32 spalin, do které se přivádí jako prací kapalina srážecí rmut z nádrže 6 potrubím 2. Použitý vypírací rmut se vede potrubím 10 opět zpět do nádrže 6. Spaliny vyčištěné v pračce 32 spalin se vedou potrubím 33 přes dmýhadlo 34 do komína 35.

P ř í k l a d 1

Surový magnezit s obsahem 36 % hmotnosti MgO a 4 % hmotnosti FeO se rozloží kyselinou chlorovodíkovou. Dále uvedené údaje množství se vztahují vždy na prosazení za jednu provozní hodinu a na kontinuální proces. Do rmutu chloridu hořečnatého, nacházejícího se v první srážecí nádrži 1 se vnáší rozdrcený magnezitový materiál rychlostí 1 349 kg/h a přidává kyselina chlorovodíková s obsahem 18,6 % hmotnosti HCl v množství 5 377 $kg \cdot h^{-1}$. Podle přísunu mletého magnezitu a kyseliny chlorovodíkové se neustále odvádí rmut dále do následujících nádrží 4, 5, kde rozkladná reakce pokračuje. Po ukončení rozkladu se vede rmut s teplotou 80 °C rychlostí 6 000 $kg \cdot h^{-1}$ do nádrže 6. Zde se ke rmutu přidává k vysrážení nečistot 118 $kg \cdot h^{-1}$ kausticky páleného magnezitu jako srážedla, čímž se ustaví pH na hodnotu 4. Obsah čerstvě sraženého hydroxidu železitého ve srážecím rmutu činí 9 $g \cdot l^{-1}$. Současně se odtahuje z nádrže 6 potrubím 2 11 $m^3 \cdot h^{-1}$ srážecího rmutu, který se uvede v pračce 32 spalin do styku s odpadním plynem ze slinovací pece 27, která je v tomto případě šachtovou pecí, a vrací potrubím 10 opět zpět do nádrže 6 odpadní plyn ze slinovací pece 27 v množství 2 219 $Nm^3 \cdot h^{-1}$ se přitom ochladí ze 200 °C v potrubí 31 na 65 °C v potrubí 33. Množstvím tepla odebraného odpadním plynem ze šachtové pece se odpaří ze rmutu chloridu hořečnatého, použitého pro praní odpadního plynu, 300 $kg \cdot h^{-1}$ vody. Obsah kysličníku siřičitého v odpadním plynem ze šachtové pece se sníží z 12 $kg \cdot h^{-1}$ na 1 $kg \cdot h^{-1}$ a obsah chlorovodíku se z původních 27 $kg \cdot h^{-1}$ prakticky vypere úplně. Vypraná množství škodlivin, totiž 11 $kg \cdot h^{-1}$ kysličníku siřičitého, které se oxidací přemění na 14 $kg \cdot h^{-1}$ kysličníku sírového, a 27 $kg \cdot h^{-1}$ chlorovodíku se vrací s odtékajícím vypíracím rmutem potrubím 10 do nádrže 6 a tím do procesu. K oxidaci iontů Fe^{2+} se zavádí

do srážecích nádrží 6 a 11 v rovnoměrném proudu celkem $110 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ vzduchu, který se jemně rozptýluje míchadlem. Z šachtové pece se odtahuje $542 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ magnézie.

Příklad 2

V tomto případě slouží jako hořečnatá surovina hadec, sestávající v podstatě z hydrosilikátu hořečnatého. Následující údaje množství se vztahují vždy na prosazení za jednu provozní hodinu a kontinuální pochod. Další popis výrobního pochodu se vztahuje na stejný výkres jako v příkladu 1. Protože obsah vápna v hadci je nepatrný, není separační stanice 40 zařazena do provozu.

Do první srážecí nádrže 1 se vnáší hadec rychlostí $1\,198 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ a kyselina chlorovodíková s obsahem $201 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl rychlostí $5\,546 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$. Hadec má následující složení:

ztráta žíháním	10,4 % hmotnosti
SiO_2	38,8 % hmotnosti
Fe_2O_3	7,8 % hmotnosti
MgO	41,5 % hmotnosti
zbytek	1,5 % hmotnosti

Rozklad hadce se provádí kontinuálně v nádržích 1, 4 a 5. Přepad z nádrže 5 se vede v množství $6\,394 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ do nádrže 6, kde se pH rozkladného rmutu ustaví na hodnotu 4 přidáním $102 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ kyslíčnicku hořečnatého ve formě kausticky páleného magnézitu. Úplná neutralizace rozkladného rmutu a vysrážení iontů Fe, Mn, Al a Ni ve formě hydroxidů se provádí zaváděním vzduchu v míchané kaskádě, sestávající z nádrží 6 a 11. Ze srážecí nádrže 6 se odtahuje kontinuálně $11 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ rmutu s obsahem $29 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ čerstvě sráženého hydroxidu železitého, vede do pračky 32 spalín a tam uvede do styku s odplynem ze slinovací pece 27. Výtok z pračky 32 spalín odtéká kontinuálně zpět do nádrže 6. Odpadní plyn ze slinovací pece 27 v množství $2\,219 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ se přitom ochladí ze 200°C v potrubí 31 na 65°C v potrubí 33. Množstvím tepla odebraného z odpadního plynu slinovací pece se z rmutu použitého pro praní odpadního plynu odpaří $300 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ vody. Odpadní plyn ze slinovací pece obsahuje před vstupem do pračky 32 spalín $27 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ chlorovodíku a žádný kyslíčnický siřičitý, po vyprání plynu činí obsah chlorovodíku pod $30 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$. Vypraný chlorovodík se vrací v množství 27 kg/h s vypíracím rmutem potrubím 10 do nádrže 6 a tím do procesu. K oxidaci iontů Fe^{2+} se zavádí do srážecích nádrží 6 a 11 rovnoměrný proud celkem $115 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ vzduchu a rozptýluje míchadly. Ze slinovací pece se odebírá $542 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ slinuté magnézie.

Není bezpodmínečně nutné, aby obě znázorněné kaskády míchacích nádrží, totiž rozkladná kaskáda s nádržemi 1, 4 a 5 a srážecí kaskáda s nádržemi 6 a 11, sestávaly právě ze tří popřípadě dvou nádrží s míchadly; počet nádrží v kaskádě může být zvýšen nebo snížen. Je též možné použít po jedné nádrži pro stupeň rozkladu a stupeň srážení. Při diskontinuálním provozu se může provádět rozkladná a srážecí reakce v jediné nádrži.

Ve smyslu způsobu popsaného v rakouském patentu č. 357 138 je též možné provádět jak srážení síranu vápenatého, tak srážení hydroxidů z koncentrovaného roztoku ve srážecí a separační stanici 40. V tom případě se spojí přepad nádrže 5 přímo potrubím 15 a nádrže 6 a 11 se přeloží včetně jejich přívodních a odváděcích potrubí 9 a 10, vedoucích do pračky 32 spalín, do srážecí a separační stanice 40. V ní se může též provádět oddělování všech vzniklých sraženin společně.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby slinuté magnézie z kysličníku hořečnatého, vznikajícího pyrolýzou solanky chloridu hořečnatého připravené rozpouštěním hořečných surovin v kyselině chlorovodíkové a následným zpracováním vysrážením a oddělením nečistot, které se nacházejí ve rmutu chloridu hořečnatého vzniklého při rozpouštění, přičemž se k rmutu popřípadě přidává látka uvolňující síranové ionty k vysrážení a oddělení vápníku ve formě síranu vápenatého, vyznačující se tím, že se odpadní plyn ze slinovací pece před odvedením do atmosféry podrobí vypírání rmutem chloridu hořečnatého, jenž se odebírá z množství rmutu sloužícího k přípravě solanky chloridu hořečnatého, a použitý vypírací rmut se opět vrací do množství rmutu chloridu hořečnatého, sloužícího k přípravě solanky chloridu hořečnatého.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se k praní odpadního plynu používá rmut chloridu hořečnatého, obsahující suspendovaný hydroxid železitý.
3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že používá rmut chloridu hořečnatého s obsahem 10 až 70 g/l čerstvě sraženého hydroxidu železitého.
4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se k praní odpadního plynu použije rmut chloridu hořečnatého, v němž jsou ještě obsaženy nečistoty a k němuž byla předtím přidána látka snižující kyselost rmutu pro úpravu hodnoty pH příznivé pro vysrážení nečistot.
5. Způsob podle bodu 4, vyznačující se tím, že se rmut chloridu hořečnatého, sloužící k praní odpadního plynu, odebírá z nádrže pro srážení nečistot a po použití se opět vrací do této nádrže.
6. Způsob podle bodu 1 až 5, vyznačující se tím, že se do rmutu chloridu hořečnatého, určeného k praní odpadního plynu, zavádí vzduch.
7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že se pH rmutu, určeného pro praní odpadního plynu, upraví na hodnotu 3,5 až 7.

1 výkres

234035

