



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

199 323

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 28 02 79
(21) PV 1326-79

(51) Int. Cl.³ C 01 F 5/06

(40) Zverejnené 17 09 79
(45) Vydané 01 10 82

(75)

Autor vynálezu NOVÁK IVAN ing. CSc. a PETROVIČ Ján ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby kysličníka horečnatého z dolomitov a dolomitických vápencov

1

Vynález rieši spôsob výroby kysličníka horečnatého z dolomitov a dolomitických vápencov.

Základnou surovinou pre výrobu žiaruvzdorných magnezitových materiálov je magnezit, $MgCO_3$. V surovom magnezite sú okrem uhličitanu horečnatého ako akcesorie obyčajne prítomné aj variabilné množstvá kysličníka kremičitého, kysličníka hlinitého, kysličníka vápenatého a hlavne kysličníka železitého. Pokiaľ sú v magnezite tieto prímеси prítomné len v obmedzenom malom množstve, ovplyvňujú konečné vlastnosti žiaromateriálov len pomerne málo.

V dôsledku pokračujúceho vyčerpávania zdrojov kvalitných magnezitov a tým núteného prechodu na neustále menej hodnotné suroviny sa však stáva čoraz obtiažnejšie udržiavať kvalitu žiarovýrobkov na žiadúcej úrovni. Preto je nutné v stále širšom merítku postupne prikráčať k fyzikálnym a najmä chemickým spôsobom obohacovania surového magnezitu. Ide hlavne o odstraňovanie vysokých podielov kysličníka kremičitého a najmä kysličníka železitého.

V poslednej dobe sa pri výrobe žiaromateriálov na báze kysličníka horečnatého začína uplatňovať nový trend priamej výroby z čistého kysličníka horečnatého, pripravovaného chemickou cestou. Tak napr. sú vypracované spôsoby výroby magnézia z morskej vody, kde v morskej vode prítomný chlorid horečnatý sa zráža pomocou hydroxidu vápenatého na hydroxid horečnatý. Nevýhodou tohto spôsobu výroby kysličníka horečnatého je značne nízka koncentrácia východiskového chloridu horečnatého a problémy s neželateľnou koprecipitáciou niektorých

ďalších kysličníkov, v morskej vode prítomných (napr. kysličník boritý).

Preto väčšina navrhovaných metód výroby čistého kysličníka horečnatého vychádza zo surového magnezitu, ktorý sa obyčajne z dôvodov zníženia rozpustnosti kysličníka železitého kalcinuje na teploty 1100-1200 °C, načo sa takto vypálený magnezit rozpúšťa v kyselinách. Ak sa k rozpúšťaniu používa kyselina dusičná, prevádza sa vzniknutý dusičnan horečnatý zrážaním pomocou kvapalného amoniaku na hydroxid horečnatý. Pri použití kyseliny chlorovodíkovej ako rozpúšťača, sa vzniknutý roztok chloridu horečnatého po zahutení rozstrekuje v reaktori pri 600 °C, kde sa štiepi priamo na kysličník horečnatý a chlorovodík.

Existuje tiež spôsob bikarbonátový, kde sa suspenzia sýti pri chladení s kysličníkom uhličitým a vzniknutý rozpustný hydrouhličitan horečnatý sa pri zvýšenej teplote rozkladá na nerozpustný trihydrát uhličitanu horečnatého.

Nedostatky týchto spôsobov sú - okrem dosť komplikovanej technológie a nevyriešenosti problémov v oblasti konštrukčných materiálov - hlavne v znečisťovaní životného prostredia a v potiažach s využitím odpadových produktov.

Nedávno boli opísané spôsoby výroby zásaditého uhličitanu horečnatého selektívnym lúžením vyžíhaného magnezitu vodnými roztokmi amónnych solí niektorých organických kyselín, s výhodou mravčenov a oxalátov amónnych. Z roztoku mravčanu amónneho sa po odstránení nerozpustných nečistôt vyzráža zásaditý uhličitan horečnatý vháňaním amoniaku a kysličníka uhličitého.

Existuje aj spôsob výroby kysličníka horečnatého z dolomitu; tak napríklad sa podľa rumunského patentu č. 59 712 pripravuje kysličník horečnatý dvojstupňovou úpravou dolomitu: v 1. stupni sa vypálený dolomit upravuje odpadnými roztokmi z amoniakového spôsobu výroby sódy, pričom vzniká hydroxid horečnatý; v druhom stupni sa tento ďalej upravuje prídavkom odpadových roztokov, čím vzniká roztok chloridu horečnatého, ktorý sa po zbavení chloridu vápenatého zráža hydrouhličitanom sodným, čím vzniká uhličitan horečnatý, ktorý vyžíhaním dáva kysličník horečnatý.

Iný spôsob popísaný v rumunskom patente č. 59 779 spočíva v tom, že sa dolomit upravuje roztokmi, odpaďajúcimi pri výrobe sódy amoniakovým spôsobom, načo sa získaný roztok saturuje kysličníkom uhličitým, načo po filtrácii a oddelení posledných zvyškov chloridu vápenatého pomocou uhličitanu horečnatého, sa roztok chloridu horečnatého upravuje hydrouhličitanom sodným pri 25 °C, čím vzniká uhličitan horečnatý.

Vyššie uvedené nedostatky nemá spôsob výroby kysličníka horečnatého z dolomitov a dolomitických vápencov podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že dolomit alebo dolomitický vápenec, s výhodou vo forme dolomitických pieskov, prípadne odpadných dolomitických prachov a kusových dolomitov sa podrobí selektívnej kalcinácii pri teplotách od 650 °C do 850 °C, načo sa vyžíhaný produkt podrobí vyluhovaniu roztokmi, s výhodou 10 - 40 % vodnými roztokmi, amónnych solí anorganických kyselín, s výhodou síranu a) alebo dusičnanu a) alebo chloridu amónneho, obsahujúcich amónnu soľ v množstve 100 až 200 molárnych %, vztiahnutých na obsah kysličníka horečnatého v polovypálenom dolomite, pričom vyluhovanie sa robí pri teplote 50 až 110 °C po dobu 5 až 20 minút, s výhodou 5 až 10 minút, načo pri použití

síranu amónneho k vyluhovaniu polovypáleného dolomitu sa po vyluhovaní a oddelení tuhej fázy podrobí získaný roztok kryštalizácii, s výhodou ochladením horúceho roztoku pod 5 °C, načo sa vykryštalizovaný síran horečnatý po vysušení rozloží kalcináciou pri teplote v rozmedzí 1000 až 1200 °C na kysličník horečnatý, lebo pri použití síranu a) alebo dusičnanu a) alebo chloridu amónneho k vylučovaniu sa po vyluhovaní a oddelení tuhej fázy zo získaného roztoku horečnatej soli zráža zásaditý uhličitan horečnatý pomocou súčasného alebo za sebou privádzaného amoniaku a kysličníka uhličitého, načo sa tento po oddelení a vysušení kalcinuje pri teplote nad 400 °C na kysličník horečnatý, alebo na výluh zráža kyselinou oxalovou alebo oxalátom amónnym na oxalát horečnatý, ktorý po oddelení od matočného lúhu sa podrobí kalcinácii pri teplote nad 550 °C na kysličník horečnatý.

Selektívna kalcinácia sa prevádza tak, aby všetok v dolomite obsiahnutý uhličitan horečnatý prešiel na MgO a CaCO₃ ostal nerozložený.

Výhodou spôsobu výroby kysličníka horečnatého podľa vynálezu je, že rieši výrobu kysličníka horečnatého najmä využívaním podradných alebo odpadových karbonátových surovín obsahujúcich horčík. S výhodou je možno k výrobe použiť piesčité dolomity, ktoré hoci chemicky veľmi čisté, sú nevhodné pre väčšinu aplikácií z hľadiska svojej sypkosti. Ďalej možno takto spracovávať odpady, vznikajúce pri úprave vysokohodnotných dolomitov.

Materiál ostávajúci po vyluhovaní kysličníka horečnatého predstavuje v podstate čistý uhličitan vápenatý, ktorý možno využiť ako plnohodnotnú surovinu (výroba cement. slinku, v sklárstve a pod.). V tejto súvislosti možno uvažovať o využití vynálezu k odstraňovaniu vyšších obsahov kysličníka horečnatého z vápencov tam, kde je prítomnosť kysličníka horečnatého nežiadúca (kysličník vápenatý pre stavebníctvo, výroba cementu, ľahké stavebné hmoty, atď.).

Príklad 1

Vypálením 5 kg dolomitu pri teplote 825 °C sa získal polovypálený dolomit s obsahom 27,21 % kysličníka horečnatého. Takto získaný materiál sa pomlel a preosial sitom 0,5 mm.

Príklad 2

Vždy po 100 g polovypáleného dolomitu pripraveného podľa príkladu 1 sa podrobilo vyluhovaniu v 230 ml 40 % roztoku síranu amónneho po dobu 5 min pri teplote 100 °C, načo po od-filtrovaní a premytí sa v matečnom výluhu analyticky stanovil obsah kysličníka horečnatého a kysličníka vápenatého. V tabuľke 1 sú uvedené výsledky pre príslušné teploty a doby vyluhovania.

Tabuľka 1

Teplota vyluhovania	100 °C			90 °C			70 °C		
doba vyluhovania (min)	5	10	20	5	10	20	5	10	20
obsah MgO vo výluhu, na polovypál.dolom. (%)	26,75	26,94	27,02	26,19	26,82	26,94	25,05	26,32	26,74
obsah CaO vo výluhu, na polovypál.dolom. (%)	1,00	2,14	6,16	0,85	1,17	2,47	0,75	1,10	1,74

199 323

Príklad 3

100 g polovypáleného dolomitu pripraveného podľa príkladu 1 sa podrobilo vyluhovaniu v 230 ml 40 % roztoku síranu amónneho po dobu 20 minút pri teplote 70 °C. Ďalej sa postupovalo ako v príklade 2.

Príklad 4

100 g polovypáleného dolomitu pripraveného podľa príkladu 1 sa podrobilo vyluhovaniu v 230 ml 40 % roztoku síranu amónneho po dobu 10 minút pri teplote 90 °C. Ďalej sa postupovalo ako v príklade 2.

Príklad 5

Vždy po 100 g polovypáleného dolomitu pripraveného podľa príkladu 1 sa podrobilo vyluhovaniu v 1 litri 10 % roztoku síranu amónneho po dobu 5 minút pri teplote 100 °C, načo po odfiltrovaní a premytí sa vo výluhu stanovil analyticky obsah kysličníka horečnatého a kysličníka vápenatého. V tabuľke 2 sú výsledky uvedené pre príslušné teploty a doby vyluhovania.

Tabuľka 2

Teplota vyluhovania	100 °C			90 °C			70 °C			50 °C		
doba vyluhovania (min)	5	10	20	5	10	20	5	10	20	5	10	20
obsah MgO vo výluhu na polovyp. dol. (%)	25,92	26,47	26,83	24,85	25,56	26,14	25,31	25,94	26,36	19,43	22,62	23,73
obsah CaO vo výluhu na polovyp. dol. (%)	0,96	1,49	3,42	0,38	0,75	1,10	0,35	0,69	0,88	0,28	0,45	0,65

Príklad 6

100 g polovypáleného dolomitu pripraveného podľa príkladu 1 sa podrobilo vyluhovaniu v 1 litri 10 % roztoku síranu amónneho po dobu 20 minút pri teplote 50 °C. Ďalej sa postupovalo ako v príklade 5.

Príklad 7

100 g polovypáleného dolomitu pripraveného podľa príkladu 1 sa podrobilo vyluhovaniu v 1 litri 10 % roztoku síranu amónneho po dobu 10 minút pri teplote 70 °C. Ďalej sa postupovalo ako v príklade 5.

Príklad 8

0,5 kg dolomitu sa kalcinuje pri teplote 690 °C, načo sa získaný materiál premieľa a preoseje sitom 0,5 mm a vyluhuje v 2,5 litra 30 % roztoku dusičnanu amónneho po dobu 10 min pri teplote 85 °C. Po odfiltrovaní a schladení sa na roztok pôsobí súčasne plynným amoniakom a kyslíčnikom uhličitým po dobu 30 min pri prietoku každého z plynov 200 ml/min.

Získaná zrazenina zásaditého uhličitanu horečnatého sa oddelí od roztoku filtráciou. Vysušený materiál sa kalcinuje pri teplote 440°C . Takto sa získalo 95 g kysličníka horečnatého, čo je zhruba 92 % výťažok z celkového obsahu kysličníka horečnatého v dolomite.

Príklad 9

Vypálený dolomit podľa príkladu 1 o hmotnosti 0,5 kg sa podrobil vyluhovaniu v 1,75 litra 30 % roztoku síranu amónneho pri 90°C po dobu 8 min. Po odfiltrovaní sa horúci roztok ochladil na 15°C , načo po 30-minútovej kryštalizácii sa vzniknuté kryštály oddelili filtráciou. Získaný síran horečnatý sa vyžíhal pri teplote 1050°C . Získala sa pálená magnézia s obsahom 98,60 % kysličníka horečnatého.

Príklad 10

K 0,5 kg polovypáleného dolomitu podľa príkladu 1 sa pridali 2 litre 20 % roztoku chloridu amónneho. Vyluhovanie sa vykonalo pri teplote 70°C po dobu 10 min. Po filtrácii sa k roztoku pridalo 500 g oxalátu amónneho. Po rozpustení a prereagovaní sa získala zrazenina oxalátu horečnatého, ktorý po odfiltrovaní a premytí sa vyžíhal pri teplote 600°C . Získal sa produkt v množstve 129 g, obsahujúci 95,37 % kysličníka horečnatého.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby kysličníka horečnatého z dolomitov a dolomitických vápencov vyznačujúci sa tým, že dolomit alebo dolomitický vápenec, s výhodou vo forme dolomitických pieskov, prípadne odpadných dolomitických prachov a kusových dolomitov nevhodných pre iné použitie, sa podrobí selektívnej kalcinácii pri teplotách od 650°C do 850°C , načo sa vyžíhaný produkt podrobí vyluhovaniu roztokmi, s výhodou 10 až 40 % vodnými roztokmi, amónnych solí anorganických kyselín, s výhodou síranu a) alebo dusičnanu a) alebo chloridu amónneho, obsahujúcich amónnu soľ v množstve 100 až 200 molárnych % vzťahnutých na obsah kysličníka horečnatého v polovypálenom dolomite, pričom vyluhovanie sa robí pri teplote 50 až 110°C po dobu 5 až 20 minút, s výhodou 5 až 10 minút, načo pri použití síranu amónneho k vyluhovaniu polovypáleného dolomitu sa po vyluhovaní a oddelení tuhej fázy podrobí získaný roztok kryštalizácii, s výhodou ochladením horúceho roztoku pod 15°C , načo sa vykryštalizovaný síran horečnatý po vysušení rozloží kalcináciou pri teplote v rozmedzí 1000 až 1200°C na kysličník horečnatý, lebo pri použití síranu a) alebo dusičnanu a) alebo chloridu amónneho k vyluhovaniu sa po vyluhovaní a oddelení tuhej fázy zo získaného roztoku horečnatej soli zráža zásaditý uhličitan horečnatý pomocou súčasného alebo za sebou privádzaného amoniaku a kysličníka uhličitého, načo sa tento po oddelení a vysušení kalcinuje pri teplote nad 400°C na kysličník horečnatý, alebo na výluh zráža kyselinou oxalovou alebo oxalátom amónnym na oxalát horečnatý, ktorý po oddelení od matočného lúhu sa podrobí kalcinácii pri teplote nad 550°C na kysličník horečnatý.