



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

243848

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 F 5/06

/22/ Přihlášeno 25 10 84

/21/ PV 8127-84

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 15 06 87

(75)

Autor vynálezu

JERMAN ZDENĚK ing. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM;

NAJMR STANISLAV ing., MNÍŠEK POD BRDY

(54) Způsob výroby oxidu hořečnatého

Cílem je vyrobit MgO vhodný pro výrobu slínku, čehož se dosáhne tak, že se pálená či hydratovaná hořečnatá surovina, jako je např. polovypálený dolomit či hydratovaný pálený magnezit, karbonatuje ve vodní suspenzi při teplotě do 35 °C a parciálním tlaku CO₂ do 2 MPa tak intenzívně, aby se v době kratší než 120 minut docílila přepočtená koncentrace MgO v roz-toku minimálně 12 g MgO/litr. Oddělený vý-luh se dekarbonatuje při teplotě pod 35 °C a vyloučený pentahydrát uhličitanu hořeč-natého se kalcinuje na oxid hořečnatý.

Vynález se týká způsobu výroby oxidu hořečnatého.

Jedna z možností chemického přepracování nečistých hořečnatých surovin na čistý oxid hořečnatý je karbonátový /někdy nazývaný bikarbonátový/ způsob. Byl navržen v několika obměnách. Všechny ale mají společné to, že rafinovaným hořečnatým meziproduktem je trihydrát uhličitanu hořečnatého $\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Původní Pattisonův bikarbonátový způsob byl vypracován pro dolomit. Dolomit se nejdříve ve kalcinuje na polovypálený dolomit, což je směs oxidu hořečnatého s uhličitanem vápenatým, ten se vyhasí vodou na směs hydroxidu hořečnatého + uhličitanu vápenatého, která se disperguje ve vodě a karbonatuje oxidem uhličitým za vzniku suspenze uhličitanu vápenatého a dalších nečistot v roztoku hydrogenuhličitanu hořečnatého.

Po oddělení pevných fází filtrací se v roztoku hydrogenuhličitanu hořečnatého vyloučí ohřevem a provzdušňováním trihydrát uhličitanu hořečnatého, který se odfiltruje, suší a kalcinuje na technický oxid hořečnatý.

Nevýhodou dosud známých karbonátových způsobů je, že jehličkovité krystaly trihydrátu mají malou sypnou hmotnost, a protože tento tvar si podržují i produkty sušení a kalcinace, je velmi obtížné vyrobit slínky s vysokou hustotou, která je jedním z hlavních parametrů kvality magnezitových žáruvzdorných materiálů.

Výhodnějším se jeví způsob výroby oxidu hořečnatého podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se polovypálený dolomit nebo pálený magnezit, případně hydratovaný polovypálený dolomit nebo hydratovaný pálený magnezit, karbonatuje ve vodní suspenzi při teplotě do 35°C a parc. tlaku CO_2 do 2 MPa, a to tak intenzívně, aby se za dobu kratší než 120 minut, s výhodou do 20 minut, docílila koncentrace Mg v roztoku, přepočítaná na MgO, větší než 12 g MgO/l, načež se vyluh oddělí od pevných částic a dekarbonatuje se při teplotě pod 35°C , s výhodou pod 21°C , vyloučený pentahydrát uhličitanu hořečnatého se oddělí od matečného roztoku, usuší a kalcinuje na oxid hořečnatý.

Karbonataci lze způsobem podle vynálezu provést v jednom nebo více stupních, dekarbonataci roztoku lze provést uváděním inertního plynu, inertním plynem může být vzduch a dekarbonataci lze provést snížením tlaku nad roztokem.

Rychlé vyloučení při karbonataci a dosažení vysoké koncentrace /nad 12 g MgO/l/ v hydrogenuhličitanovém roztoku je podmínkou pro získání metastabilního roztoku pentahydrátu uhličitanu hořečnatého, pokud se pracuje při teplotách cca 10°C .

Jen z takového metastabilního roztoku je možno získat částečnou dekarbonataci zrnitý pentahydrát uhličitanu hořečnatého. Další podmínkou je přítomnost dobře reaktivního oxidu hořečnatého nebo hydroxidu hořečnatého ve výchozím materiálu pro karbonataci.

Dobře reaktivní pálený magnezit se vyznačuje ztrátou žháním minimálně 6 % hmot. a musí být jemně umletý nebo musí být předem vyhašen vodou. Jemně mletý materiál má min. 90 % hmotnosti zrna pod 0,1 mm. Také polovypálený dolomit je možno hydratovat buď hašený, nebo mletý.

Teplota při karbonataci smí dosáhnout při norm. parc. tlaku CO_2 nejvýše 27°C , při tlaku 200 kPa nejvýše 35°C . Při dekarbonataci je třeba rychle dosáhnout ochlazení pod 22°C , aby se vylučoval pentahydrát a nikoliv trihydrát.

Pálený magnezit je vhodné karbonatovat při parc. tlaku CO_2 okolo 100 kPa, protože za zvýšeného tlaku CO_2 přechází do roztoku a pak i do pentahydrátu neúměrně zvýšené množství železa. U polovypáleného dolomitu toto nebezpečí zpravidla nehrozí, protože dolomity bývají značně čisté.

Částečnou dekarbonataci /rozklad hydrogenuhlíčitanu na uhlíčitan a oxid uhličitý/ metastabilního roztoku tak, aby se vylučoval pentahydrát a nikoliv trihydrát, je možno provést buď uváděním inertního plynu, nebo vakuově, nikoliv ohřevem.

Inertním plynem v tomto případě rozumíme plyn s nižším parciálním tlakem CO_2 , než je rovnovážný tlak CO_2 nad dekarbonatovaným roztokem hydrogenuhlíčitanu, např. vzduch. Vlhký pentahydrát je nutno neprodleně a co nejrychleji dále zpracovat usušením a kalcinací, protože jen při rychlém zpracování se zachová zrnitá forma částic.

Výhodou postupu podle vynálezu je kromě zrnité formy částic produktu vysoká koncentrace oxidu hořečnatého v metastabilním hydrogenuhlíčitanovém roztoku. Např. při 26°C je při norm. parc. tlaku CO_2 metastabilně rovnovážná koncentrace kolem 20 g MgO/l , stabilně rovnovážná /v rovnováze s trihydrátem jako s pevnou fází/ pouze 9 g/l.

Při tlaku CO_2 200 kPa lze dosáhnout při 30°C až 48 g MgO/l , kdežto rovnovážná koncentrace je za těchto podmínek pouze cca 12 g MgO/l . Aby se snáze docílily požadované parametry při karbonataci, které zaručují vznik metastabilního roztoku pentahydrátu, tj. teplota do 35°C a reakční doba kratší než 120 minut, je výhodné pracovat ve dvou, případně i více protiproudých stupních.

Např. při dvoustupňové karbonataci se postupuje tak, že pevné částice z první karbonatace, obsahující zbytky nerozpuštěného oxidu hořečnatého, oddělené od výluhu, se dispergují ve vodě a karbonatují v druhém stupni a výluh z druhého stupně se vrátí do prvního stupně.

Výhodou dvoustupňové karbonatace také je, že v druhém stupni lze použít ke karbonataci případně i zředěný oxid uhličitý z dekarbonatace a že zcela vyloužený kal je možno od slabého roztoku hydrogenuhlíčitanu hořečnatého oddělit sedimentací, což je zvláště důležité při zpracování páleného magnezitu, neboť úplně vyloužený kal je zde velmi špatně filtrovatelný. Při karbonataci v jednom stupni nesmí teplota překročit 35°C . V případě dvoustupňové karbonatace může být teplota v druhém stupni až 45°C .

Proti jiným chemickým způsobům zpracování hořečnatých surovin mají karbonátové způsoby velkou přednost v tom, že nemají problémy se škodlivými exhalacemi a závadnými pevnými odpady, příp. s vedlejšími výrobky. Pevné odpady z karbonátových procesů jsou hygienicky naprosto nezávadné.

Při postupu podle vynálezu je větší obsah nečistot v produktu v případě páleného přírodního magnezitu jako suroviny. Při vyluhování za norm. tlaku CO_2 na koncentraci výluhu kolem 20 g MgO/l se vyluhuje z páleného magnezitu tolik nečistot, že zpracováním vyloučeného pentahydrátu se získá oxid hořečnatý obsahující % hmotnosti: MgO 97,0 až 98,0, CaO 0,5 až 1,2, Fe_2O_3 0,5 až 1,0, Mn 0,01 až 0,02, SiO_2 0,1. Tato čistota je pro kvalitní žáruvzdorné materiály postačující.

Příklady provedení

P ř í k l a d 1

Do suspenze 0,1 kg páleného magnezitu o složení % hmotnosti: MgO 75,18, CaO 6,44, Fe_2O_3 5,64, R_2O_3 7,26, SiO_2 1,03, ztráta žíh. 10,16, v 1 litru vody byl za míchání uváděn CO_2 za tlaku 200 kPa 15 minut.

Suspenze byla chlazena tak, že konečná teplota byla 30°C . Zreagovaná suspenze byla zfiltrována. Filtrát obsahoval /g/l/: MgO 48,0, CaO 0,45, Fe_2O_3 1,7. Do filtrátu byl uváděn vzduch 2 h, konečná teplota byla 19°C .

Vyloučené zrnité krystaly byly odfiltrovány, filtrát obsahoval 4,2 g MgO/l. Vyžínáním krystalů bylo získáno 43 g produktu obsahujícího % hmotnosti: MgO 95,8, CaO 0,48, R₂O₃ 2,71, SiO₂ 0,30.

P ř í k l a d 2

Do suspenze 50 g páleného magnezitu v 1 litru vody byl za míchání uváděn CO₂ za tlaku 200 kPa 15 min. Konečná teplota byla 30 °C. Zreagovaná směs byla zfiltrována. Filtrát obsahoval /g/l/: MgO 27,9, CaO 0,22, Fe₂O₃ 0,47. Do filtrátu byl uváděn vzduch 130 minut, konečná teplota byla 18 °C.

Vyloučené zrnité krystaly byly odfiltrovány, filtrát obsahoval 3,55 g MgO/l. Vyžínáním krystalů bylo získáno 25 g produktu o složení % hmotnosti: MgO 95,5, CaO 0,29, R₂O₃ 2,18, SiO₂ 0,22.

P ř í k l a d 3

Do suspenze 75 g páleného magnezitu ve 3 litrech roztoku hydrogenuhličitanu hořečnatého o koncentraci 5,4 g MgO/l byl za míchání uváděn CO₂ za normálního tlaku 20 minut, max. teplota byla 26 °C.

Zreagovaná suspenze byla zfiltrována, filtrát obsahoval 19,8 g MgO/l. Filtrát byl 90 minut probubláván vzduchem, konečná teplota byla 18,5 °C. Zrnité krystaly byly odfiltrovány, filtrát obsahoval 2,3 g MgO/l.

Vyžínáním krystalů bylo získáno 53 g produktu o složení % hmotnosti: MgO 97,2, CaO 0,53, R₂O₃ 1,13, SiO₂ 0,12.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby oxidu hořečnatého, vyznačený tím, že se polovypálený dolomit nebo pálený magnezit, případně hydratovaný polovypálený dolomit nebo hydratovaný pálený magnezit, karbonatuje ve vodní suspenzi při teplotě do 35 °C a parc. tlaku CO₂ do 2 MPa tak intenzívně, aby se za dobu kratší než 120 minut, s výhodou do 20 minut, docílila koncentrace Mg v roztoku, přepočítaná na MgO, větší než 12 g MgO/l, načež se výluh oddělí od pevných částic a dekarbonatuje se při teplotě pod 35 °C, s výhodou pod 21 °C, vyloučený pentahydrát uhličitanu hořečnatého se oddělí od matečného roztoku, usuší a kalcinuje na oxid hořečnatý.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se karbonatace provede v alespoň jednom stupni.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že dekarbonatace roztoku se provede uváděním inertního plynu.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačený tím, že inertním plynem je vzduch.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že dekarbonatace se provede snížením tlaku nad roztokem.