



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

201 636

(11) (B1)

(51) Int. Cl. ³ C 04 B 35/06

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 07 11 77

(21) PV 7232-77

(40) Zverejnené 31 03 80

(45) Vydané 01 02 83

(75)

Autor vynálezu NAJMR STANISLAV, ING., JERMAN ZDENĚK, ING., CSc., ÚSTÍ NAD LABEM
a SEHNÁLEK FRANTIŠEK, Doc., ING., CSc., KOŠICE

(54) Spôsob výroby homogénneho dolomagnéziového slinku

1

Vynález pojednáva o novom spôsobe výroby dolomagnéziových slinkov pre žiaruvzdorné vymurávky.

Zvyšovanie podielu výroby ocele vyrobenej v kyslíkových konvertoroch a vysoko výkonných elektrických peciach nastoľuje nové požiadavky na množstvo a kvalitu žiaruvzdorných materiálov používaných pre vymurovanie týchto pecných agregátov.

Z porovnania doteraz pre tento účel používaných bázičických materiálov, ako sú magnézium (MgO), dolómium ($CaO \cdot MgO$) a vápno (CaO), vyplýva, že pre životnosť vymurávok oceľiarskych intenzifikovaných pecí, pracujúcich pri vyšších teplotách je dôležitá koncentrácia žiaruvzdornej zložky a prímiesi a fyzikálno-chemické vlastnosti základnej žiaruvzdornej látky.

Za osobitne škodlivé prímiesy sú považované kysličník boritý, železitý, hlinitý a kremičitý.

Na základe výskumných prác a dlhoročných praktických skúseností bolo ustálené používať pre najnamáhavejšie miesta kyslíkové konvertory a elektrické oblúkové pece ako najvhodnejšie dolomagnéziové, dechtom napájané stavivá s určitým obsahom vápna a magnézia, vyrábané z dolomagnéziových slinkov. Obsah magnézia sa v týchto stavivách pohybuje od 70 do 95 %, znečisťujúce prímiesy sú limitované tak, že kysličník boritého nesmie byť viac ako 0,01 %, kysličníka železitého nie viac ako 0,3 %, kysličníka hlinitého nie viac ako

201 638

0,5 %, kysličníka kremičitého nie viac ako 0,2 %.

Najjednoduchší spôsob prípravy dolomagnéziových slinkov pre výrobu žiaruvzdorných stavív pozostáva z miešania čistej magnézie a dolómie, získanej kalcináciou prírodného magnezitu a dolomitu, ich domieľania, briketácie a výpalu vo vysokoteplotných šachtových alebo rotačných peciach. Získaný produkt má vždy charakteristické vlastnosti, dané pôvodom východiskových materiálov.

Pretože ČSSR nedisponuje prírodnými magnezitmi požadovanej čistoty, sú pre daný účel vyvíjané postupy chemického čistenia prírodných magnezitov s cieľom získania čistých magnéziových slinkov s obsahom magnézie 97,5 až 99,5 % a dolomagnéziových slinkov, ktoré sa pripravujú miešaním magnézie z chemického čistenia magnezitu a pomerne čistej dolómie alebo dolomitu, získaného z prírodných domácich nálezísk.

Jedným z reálnych postupov výroby chemicky čistej magnézie je nitrátový proces a jeho varianty.

Ako surovina sa pre výrobu magnéziových slinkov týmto spôsobom uvažujú kalcináty prírodného magnezitu s rôznymi obsahmi kysličníka kremičitého, železitého, hlinitého a vápenatého. Zatiaľčo kysličníky kremičitý, železitý a hlinitý sa pri rozpúšťaní magnézie kyselinou dusičnou a nasledujúcej neutralizácii amoniakom prevádzajú do, alebo zostávajú v nerozpustnom zvyšku a oddelia sa filtráciou, rozpustený kysličník vápenatý rovnako ako rozpustený kysličník horečnatý zostáva v roztoku vo forme soli. Tak isto pri rozpúšťaní páleného magnezitu v roztoku dusičnanu amónneho sa rozpúšťa prakticky len oxid vápenatý a oxid horečnatý. Ostatné zložky páleného magnezitu zostávajú v nerozpustnom zvyšku. Takto získaný roztok obsahuje vždy okrem dusičnanu horečnatého a vápenatého aj ešte nezreagovaný dusičnan amónny (viď ČSP 164 318, 163 638, 161 494).

Pri zrážaní horčika z roztoku pomocou amoniaku spôsobuje prítomnosť vápnika v roztoku znečistenie horečnatej zrazeniny podľa koncentrácie v akej je vápnik v roztoku prítomný.

V prevažnej miere však zostáva vápnik v roztoku, ktorý sa po vyzrážaní horčika spracuje na hnojivo - liadok amónny. Prítomnosť dusičnanu vápenatého v tomto produkte v koncentrácii nad 4 % zhoršuje jeho odbytusnosť.

Preto boli pre odstraňovanie vápnika najmä zo zmesných horečnato-vápenatých nitrátových alebo chloridových roztokov vypracované postupy, ktoré ho odstraňujú, ako uhličitán, zrážaním za použitia kysličníka uhličitého, uhličitenu amónneho alebo uhličitenu horečnatého (neskvehonitu). Po odstránení vápnika sa potom prídavkom amoniaku vyzráža čistý hydroxid horečnatý, ktorého kalcináciou a eliminovaním sa získa čistý magnéziový slinok. Zrážanie kysličníka vápenatého rozširuje rozsah operácií výroby čistej magnézie a znižuje výťažnosť kysličníka horečnatého zo suroviny do konečného produktu. Čím dôkladnejšie vyzrážanie vápnika sa požaduje, tým sú strany na magnézii väčšie.

Pre chemickú výrobu magnézie nitrátovým postupom sú k dispozícii ako cenovo najvýhodnejšie suroviny dolomitické magnezity, oddeľované od magnezitov pri úprave raženej

úžitkovej rúbaniny v ťažkokvapalinových prádľach alebo flotáciou. Tieto materiály obsahujú od 5 do 25 % kysličníka vápenatého na pálený stav podľa lokality výskytu východiškovej suroviny.

Vyššie uvedeným nitrátovým postupom sa získa veľmi čistý magnezitový slinok, MgO (97,5 až 99,5 %) a vápnik, ktorý východišková surovina tak isto obsahuje, odchádza z procesu vo forme obtiažne zužitkovateľného odpadu. Z čistej magnézie sa potom dolomagnéziový slinok vyrobí prídavkom zodpovedajúceho množstva dolomitu tak, aby výsledný produkt mal 4 - 29 % vápna a 70 až 95 % magnézie, pri obsahu ostatných nečistôt okolo 1 %. Nevýhody takého postupu sú však v tom, že pridávaným dolomitom sa vnášajú nežiadúce nečistoty kyslíčnik železitý a kremičitý a obidve zložky sa ťažko homogenizujú, čo má za následok zníženie kvality dolomagnéziových slinkov. Tieto nevýhody odstraňuje spôsob podľa predloženej vynálezu.

Výroba homogénnych dolomagnéziových slinkov podľa tohto vynálezu spočíva v zámernom využití prítomnosti dusičnanu vápenatého v roztokoch získaných pri vyluhovaní páleného magnezitu alebo páleného dolomitického magnezitu kyselinou dusičnou alebo dusičnanom amónnym tak, že sa podľa požiadavky na kvalitu konečného produktu homogénneho dolomagnéziového slinku vypočíta podiel kysličníka vápenatého zo vsádzky, ktorý sa uplatní v produkte - liadku amónnom, podľa ČSN a podiel kysličníka vápenatého, ktorý sa vyzráža z dusičnanového roztoku ako uhličitan do spoločnej zrazeniny s hydroxidom horečnatým, z ktorej sa po odfiltrovaní, premytí, sušení a kalcinácii, briketácii a slinovaní vyrobí dolomagnéziový slinok s vopred stanoveným obsahom vápna podľa určenia jeho použitia. V prípade potreby sa pomer CaO : MgO v dusičnanovom roztoku skoriguje pred karbonátohydroxidovým zrážaním doplnením príslušnej zložky vo forme roztoku pripraveného separátnym rozpúšťaním vhodného magnéziového kalcinátu alebo v krajnom prípade vyzrážaním a oddelením len prebytočnej časti kysličníka vápenatého ako uhličitanu.

Podľa požiadaviek na obsah dusičnanu vápenatého v roztoku po odfiltrovaní zmesnej zrazeniny, ktoré vychádzajú z požiadaviek na obsah dusičnanu vápenatého v roztoku liadku, sa pri karbonátočnom zrážaní kysličníkom uhličitým a amoniakom, uhličitanom amónnym alebo hydrátom uhličitanu horečnatého dodá do roztoku potrebné množstvo uhličitanových iónov a podľa požiadaviek na obsah dusičnanu horečnatého v roztoku po odfiltrovaní zmesnej zrazeniny sa dodá vopred alebo súčasne alebo dodatočne potrebné množstvo amoniaku vyžadované chemickou rovnováhou pre určitý stupeň vyzrážania horčíka vo forme hydroxidu horečnatého. Vedľa hydroxidu horečnatého a uhličitanu vápenatého môže zmesná zrazenina obsahovať aj uhličitan horečnatý.

Podstatou postupu podľa tohto vynálezu je zrážanie roztoku, obsahujúceho 10 až 45 hmot. % dusičnanu horečnatého a dusičnanu vápenatého kysličníkom uhličitým a amoniakom alebo uhličitanom amónnym a amoniakom alebo hydrátom uhličitanu horečnatého a amoniakom, vo všetkých prípadoch v množstve zodpovedajúcom molárnemu pomeru $\text{CO}_2 : \text{Ca}$ rovnajúcemu sa 0,8 až 1,5, najlepšie 1,0 až 1,2 a amoniakom v molárnom pomere $\text{NH}_3 : \text{Mg}$ rovnajúcemu sa 2 až 5, najlepšie 3,0 až 3,5 pri teplote 20 až 90 °C, najlepšie pri teplote 20 až 30 °C

201 838

a zmes hydroxidu horečnatého s uhličitanom vápenatým a prípadne tiež uhličitanom horečnatým sa oddelí filtráciou alebo inými známymi postupmi, premyje sa vodou a spracuje sušením, kalcináciou, briketáciou a slinovaním pri 1650 °C až 1900 °C na dolomagnéziový slinok.

Je možné použiť rôzne poradie pridávania zrážacích činidiel. Je možné najskôr vyzrážať vápnik uvádzaním amoniaku a kysličníka uhličitého v molárnom pomere $2\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ alebo uhličitanu amónneho a bezprostredne potom vykonať zrážanie amoniakom. Je tiež možné zrážať roztok dusičnanov súčasným vháňaním kysličníka uhličitého a amoniaku v molárnom pomere $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ oveľa väčšom ako 2. V tom prípade sa hydroxid horečnatý začne vylučovať skôr ako sa ukončí absorpcia všetkého kysličníka uhličitého. Okrem toho je možné postupovať aj tak, že najskôr amoniakom vyzráža sa hydroxid horečnatý a to vzniknutej suspenzie sa vyzráža vápnik ako uhličitan vápenatý alebo za pomoci kysličníka uhličitého alebo prídavkom uhličitanu amónneho v roztoku alebo v pevnom stave.

Príklad č.1

Pre výrobu homogénneho dolomagnéziového slinku sa použil kalcinát odpadu z flotácie magnezitu zloženia:

SiO_2	11,32 %
CaO	12,10 %
Fe_2O_3	6,48 %
MgO	68,1 %
s.ž.	1,0 %
ostatné	1,0 %

Lúhovaním tohto materiálu kyselinou dusičnou s odfiltrovaním nerozpustného zvyšku sa získal čistý roztok obsahujúci (hmot. %) 35 % dusičnanu horečnatého a 5 % dusičnanu vápenatého. Do zrážacieho reaktora bolo vsadených 1000 kg tohto roztoku o teplote 22 °C a pri dne nádoby sa súčasne privádzal jedným potrubím kysličník uhličitý a druhým amoniak. Kysličníka uhličitého sa absorbovalo 13,2 kg, amoniaku 130 kg. Vznikla biela zrazenina, ktorá sa oddelila na bubnovom filtri od kvapalnej fázy, premyla sa 2,5 m³ vody, usušila a kalcinovala pri teplote 900 °C. Získalo sa 100 kg kalcinátu, ktorý obsahoval 87,7 kg kysličníka horečnatého a 12 kg kysličníka vápenatého. Briketáciou a slinovaním výliskov pri teplote 1800 °C sa získal veľmi kvalitný homogénny dolomagnéziový slinok s obsahom 87,7 % kysličníka horečnatého, 12 % kysličníka vápenatého, 0,12 % kysličníka kremičitého, 0,1 % kysličníka železitého a 0,08 % kysličníka hlinitého.

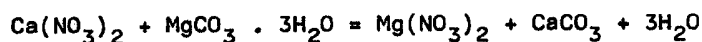
Príklad č.2

K 1000 kg roztoku, obsahujúceho 35 % dusičnanu horečnatého a 5 % dusičnanu vápenatého, získaného ako v príklade č.1 sa pridalo 30 kg kryštalického uhličitanu amónneho a po rozpustení sa zaviedlo 120 kg plynného NH_3 . Vznikla biela zrazenina, ktorá sa oddelila filtráciou, atď., ako je uvedené v príklade č.1. Získalo sa 100 kg homogénneho dolomagnéziového slinku s obsahom 87,7 % kysličníka horečnatého, 12 % kysličníka vápenatého a len

0,3 % nečistôt.

Príklad č.3

K 1000 kg roztoku, obsahujúceho 35 % dusičnanu horečnatého a 5 % dusičnanu vápenatého pripraveného rovnakým postupom ako v príklade č.1, sa pridalo 140 kg vodnej suspenzie s obsahom 30 % nesqvehonitu. Po 30 minútach miešania sa analytickým rozborom zistilo, že 90 % dusičnanu vápenatého zreagovalo na uhličitan vápenatý, (ktorý je prítomný vo forme zrazeniny v pevnej fáze) podľa rovnice:



Potom sa do suspenzie pri 25 °C uvádzal amoniak v množstve 120 kg. Vzniklá zrazenina sa oddelila filtráciou atď., ako je uvedené v príklade č.1. Získalo sa 1000 kg homogénneho dolomagnéziového slinku.

Zahustením a kryštalizáciou filtrátu sa vyrobil liadok amónny s obsahom 3,8 % dusičnanu vápenatého.

Vedľajším produktom procesu je hnedý kal, obsahujúci nerozpustný zvyšok magnéziového kalcinátu, dusičnaný - amónny, horečnatý a vápenatý a hydroxidy železa, hliníka a mangánu, ktorý sa spracuje sušením na granulované N - Mg hnojivo.

Predmet vynálezu

1. Spôsob výroby homogénneho dolomagnéziového slinku z roztoku obsahujúceho dusičnan horečnatý a dusičnan vápenatý, vyznačujúci sa tým, že sa roztok, obsahujúci 10 až 45 hmot. % dusičnanu horečnatého a dusičnanu vápenatého zráža kyslíčnikom uhličitým a amoniakom alebo uhličitanom amónnym a amoniakom, alebo hydrátom uhličitanu horečnatého a amoniakom, vo všetkých prípadoch v množstve zodpovedajúcom molárnemu pomeru $\text{CO}_2 : \text{Ca}$ rovnajúcemu sa 0,8 až 1,5, najlepšie 1,0 až 1,2 a amoniakom v molárnom pomere $\text{NH}_3 : \text{Mg} = 2,0$ až 5,0, najlepšie 3,0 až 3,5 pri teplote 20 až 90 °C, najlepšie pri teplote 20 až 30 °C a zmes hydroxidu horečnatého s uhličitanom vápenatým a prípadne tiež uhličitanom horečnatým sa oddelí filtráciou alebo inými známymi spôsobmi, premyje sa vodou a spracuje sa sušením, kalcináciou, briketáciou a slinovaním pri teplote 1650 až 1900 °C na dolomagnéziový slinok.
2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa roztok dusičnanov zráža najskôr kyslíčnikom uhličitým a amoniakom v molárnom pomere $2\text{NH}_3 : 1\text{CO}_2$ alebo uhličitanom amónnym a potom ďalším amoniakom až k dosiahnutiu pomeru $\text{NH}_3 : \text{Mg} = 2,0$ až 5,0.
3. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa roztok dusičnanov zráža súčasným vháňaním kyslíčnika uhličitého a amoniaku v molárnom pomere $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ väčšom ako 2.
4. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa roztok dusičnanov zráža najskôr amoniakom v množstve požadovanom chemickou rovnováhou pre určitý stupeň vyzrážania horčíka ako hydroxidu horečnatého a potom sa do vzniknutej suspenzie hydroxidu horečnatého uvádzaním kyslíčnika uhličitého alebo prídavkom uhličitanu amónneho vyzráža vápnik ako uhličitan.