



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 07.V.1963 (P 101 503)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 5.III.1966

Kl. 12 m, 5/20

MKP. C 01 f 5/20

UKD 661.846.23
: 661.
.846.065.2 :
661.51

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Hubert Zajonz, mgr inż. Zbigniew Waligóra, mgr inż. Stanisław Kocierz, mgr inż. Bolesław Cypek, mgr inż. Edward Jankowiak, Barbara Barteczko, inż. Józef Patron

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe „Kędzierzyn”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób otrzymywania lekkiego tlenku magnezowego i azotanu amonowego

1
Znany jest sposób otrzymywania lekkiego tlenku magnezowego przez roztwarzanie minerałów, zawierających magnez, mocnymi kwasami, strącanie z otrzymanego roztworu wodorotlenku magnezu za pomocą odpowiednio dobranej zasady, następnie wysuszenie i przeprażenie otrzymanego osadu.

Jako czynnik strącający wodorotlenek magnezu z takich soli jak siarczan, chlorek lub azotan magnezu stosuje się wodorotlenek wapnia, amoniak lub sodę, po czym wytrącony wodorotlenek magnezu lub zasadowy węglan magnezu przemywa się, suszy i praży.

Jako surowiec wyjściowy do otrzymywania tlenku magnezu stosuje się również prażony dolomit lub magnezyt, z których sporządza się zawiesinę wodną a następnie w autoklawie pod ciśnieniem 2,5—3,0 atm poddaje działaniu CO₂. Powstały kwaśny węglan magnezu hydrolizuje się następnie do zasadowego węglanu magnezu, który przerabia się dalej wyżej opisanym sposobem.

We wszystkich sposobach poważne trudności przysparza oddzielanie wytrąconego wodorotlenku magnezu lub zasadowego węglanu magnezu od roztworu macierzystego, jak też uzyskanie produktu o pożądanej czystości i niskim ciężarze nasypowym. Trudności te usiłowano pokonać np. przez dodawanie do roztworu soli magnezowych, przed wprowadzeniem czynnika strącającego np. niewielkiej ilości alifatycznych kwasów karboksylo-

2
wych (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3.049.403) albo przez obróbkę tlenku magnezu 5—10%-owym roztworem ługu sodowego i ponowne przeprażenie tak potraktowanego produktu w temperaturze 550—750°C (brytyjski opis patentowy nr 861.931).

Stwierdzono, że można otrzymać tlenek magnezu o pożądanej czystości i niskim ciężarze nasypowym wynoszącym 120—180 g/litr, jeżeli wytrącanie wodorotlenku magnezu przeprowadzi się z roztworem azotanu magnezu, w którym stężenie jonów magnezowych jest zawarte w określonych granicach, a wytrącanie wodorotlenku magnezu, za pomocą amoniaku poprowadzi się z taką szybkością, ażeby stężenie jonów magnezowych w roztworze malało również z określoną szybkością.

W sposobie według wynalazku jako produkt wyjściowy do otrzymywania lekkiego tlenku magnezu stosuje się grys magnezytowy powstający przy wyrobie magnezytu kaustycznego lub inne surowce magnezytowe roztwarzalne w kwasie azotowym. Surowiec ten roztwarza się technicznym 42—47%-owym kwasem azotowym, przy czym istotne jest zastosowanie takiego nadmiaru kwasu, ażeby stężenie jonu magnezowego w roztworze zawarte było w granicach 1,25—1,70 mola/litr. Użycie nadmiaru kwasu azotowego powoduje powstanie, w czasie następującej po roztworzeniu surowca neutralizacji amoniakiem, odpowiednio wysokiego stężenia soli amonowych, co z kolei

wpływa na wytrącenie takiego osadu wodorotlenku magnezu, który po wysuszeniu i wyprażeniu daje lekki tlenek magnezu.

Stosowanie większego, aniżeli wyżej wspomnianego, nadmiaru kwasu azotowego jest niewskazane, gdyż przy stężeniach niższych niż 1,25 mola jonu magnezowego na 1 litr roztworu wydajność procesu jest bardzo niska. Wytrącanie wodorotlenku magnezu z roztworów zawierających więcej aniżeli 1,70 mola jonu magnezowego na 1 litr roztworu jest również niecelowe, gdyż otrzymuje się produkt o ciężarze nasypowym powyżej 200 g/litr.

W trakcie roztwarzania surowca magnezytowego doprowadza się sprężone powietrze w celu przemieszania zawartości. Ustanie wydzielania się dwutlenku węgla wskazuje na zakończenie procesu roztwarzania. Pod wpływem kwasu azotowego, do roztworu poza magnezem przechodzą również związki żelaza i glinu zawarte w złożu kopalnym. W celu usunięcia z roztworu żelaza i glinu, doprowadza się do roztwarzalnika gazowy amoniak aż do osiągnięcia stężenia wolnego amoniaku 0,17—0,30 mol/litr.

Przy energicznym doprowadzeniu amoniaku temperatura roztworu, wskutek reakcji egzotermicznej między nadmiarem kwasu azotowego a wprowadzanym amoniakiem, rośnie osiągając wartość 100—110°C, przy czym nadmiar kwasu azotowego zostaje przeprowadzony w azotan amonowy, a wytrącony w tych warunkach osad wodorotlenków żelaza i glinu odznacza się dobrymi właściwościami sorbcyjnymi i filtracyjnymi.

Osad ten oddziela się na filtrze próżniowym, z przesączu zawierającego oprócz jonów magnezowych i azotanu amonowego tylko ślady żelaza a nie zawierającego metali ciężkich, wytrąca się następnie amoniakiem gazowym wodorotlenek magnezu, przy czym powstały jeszcze w roztworze nadmiar kwasu azotowego przeprowadza się w NH_4NO_3 .

W tym celu przesącz podgrzewa się do temperatury 85—95°C i wprowadza gazowy amoniak w taki sposób, by stężenie jonu magnezowego w roztworze zmniejszało się z średnią szybkością 0,6—0,8 mol/litr w ciągu godziny. Proces wytrącania wodorotlenku magnezu uważa się za zakończony, gdy stężenie jonu magnezowego w roztworze osiągnie wartość 0,2—0,3 mol/litr.

Wytrącony wodorotlenek magnezu odsąca się lub odwirowuje od roztworu, wymywa gorącą wodą zaabsorbowany azotan amonu, suszy w suszarce taśmowej zasilanej spalinami z pieca kalcynacyjnego. Wysuszony wodorotlenek magnezu poddaje się prażeniu w przeponowym piecu gazowym w temperaturze 450—550°C. Otrzymany w ten sposób tlenek magnezowy zawiera minimalne ilości zanieczyszczeń i charakteryzuje się ciężarem nasypowym zawartym w granicach 120—200 g/litr.

Po oddzieleniu wodorotlenku magnezu, odsączone lub odwirowane ługi macierzyste, ze względu na wysoką zawartość azotanu amonowego powstałego: w reakcji neutralizacji amoniakiem nadmiaru kwasu azotowego oraz w reakcji podwójnej wymiany amoniaku z azotanem magnezu przerabia się w znany sposób na nawozy azotowe. Tak np. po

odparowaniu do osiągnięcia odpowiedniego stężenia azotanów, miesza się z rozdrobnionym wapniakiem i granuluje systemem wieżowym. Uzyskuje się saletrzak o zawartości azotu według obowiązujących norm.

Przykład: 2200 kg magnezytu otrzymanego z magnezytu zawierającego:

CO_2	— 45,82%
SiO_2	— 7,62%
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	— 5,54%
CaO	— 1,50%
MgO	— 39,52%

roztworzono na zimno za pomocą 11 m³ 46%-ego kwasu azotowego. Otrzymano 11,2 m³ roztworu zawierającego 1,49 mol/litr jonu magnezowego i 4,5 mol/litr kwasu azotowego. Roztwór ten neutralizowano energicznie amoniakiem aż do osiągnięcia stężenia wolnego amoniaku 0,22 mol/litr. W trakcie neutralizacji temperatura roztworu osiągnęła 102°C. Po oddzieleniu zneutralizowanego roztworu od zanieczyszczeń (nierozpuszczalne złożo i powstałe wodorotlenki żelaza i glinu) uzyskano 10,2 m³ oczyszczonego roztworu. Dalszemu przerobowi poddawano roztwór w oddzielnym zbiorniku w porcjach po 2,5 m³ roztworu. 2,5 m³ tego roztworu po podgrzaniu do 88°C saturovano amoniakiem w mniejszym zbiorniku w przeciągu 2-ch godzin.

W pierwszych 20 minutach saturacji obserwowano wzrastanie stężenia wolnego amoniaku w roztworze od 0,22 mol/litr do 1,4 mol/litr i powolne podnoszenie się temperatury do 91°C. Po przekroczeniu stężenia wolnego amoniaku 1,4 mol/l w masie roztworu pojawił się osad wodorotlenku magnezu, którego ilość wzrastała aż do 80-ej minuty saturacji.

Jednocześnie zaobserwowano podniesienie się temperatury roztworu do 98°C oraz spadek stężenia jonów magnezowych do wartości 0,32 mol/litr i stężenia wolnego amoniaku do wartości 0,8 mol/litr. W ciągu dalszych 20 minut saturacji zaobserwowano podniesienie się stężenia wolnego amoniaku do wartości 1,45 mol/litr i powolny spadek stężenia jonu magnezowego do wartości 0,24 mol/litr.

Po odwirowaniu uzyskano 225 kg wilgotnego wodorotlenku magnezu o zawartości 20% wilgoci. Wodorotlenek poddano wysuszeniu i wyprażeniu w temperaturze 450 do 550°C uzyskując 95 kg produktu o zawartości: 93% tlenku magnezu, 0,2% tlenku wapnia, 0,015% żelaza, 0,01% chlorków, 0,05% siarczanów i ciężarze nasypowym 125 g/l. Pozostałość na sicie 0,063 mm — 1,5% . Uzyskany przesącz w ilości 2,1 m³ zawierający 620 g/l azotanu amonu, 25 g/l wolnego amoniaku, 5,7 g/l jonu magnezowego skierowano do przerobu na nawóz azotowy.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania lekkiego tlenku magnezowego i azotanu amonowego na drodze roztwarzania surowca magnezytowego kwasem azotowym strącania wodorotlenku magnezu amoniakiem, filtrowania i wymywania od azotanu amonu, suszenia i prażenia **znamienny** tym, że surowiec magnezowy roztwarza się takim nadmiarem kwasu

azotowego, aby stężenie jonu magnezowego w roztworze wynosiło 1,25—1,70 mol/litr, po czym do roztworu doprowadza się gazowy amoniak aż do osiągnięcia stężenia wolnego amoniaku 0,17—0,30 mol/litr, przy czym wytrącają się wodorotlenki żelaza i glinu, które odsącza się, zaś przesącz zawierający azotany magnezu i amonu traktuje się dalej w temperaturze 85—95°C gazowym amoniakiem, w celu otrzymania wodorotlenku magnezu i przeprowadzenia po-

zostałego jeszcze nadmiaru kwasu azotowego w azotan amonowy w taki sposób, aby stężenie jonów magnezowych w roztworze zmniejszało się z szybkością 0,6—0,8 mol/litr w ciągu godziny, a następnie wytrącony wodorotlenek magnezu odsącza się lub odwirowuje, przemysła i praży w piecu przeponowym w temperaturze 450—550°C, zaś odsączone lub odwirowane ługi macierzyste zawierające azotan amonu przerabia w znany sposób na nawozy azotowe.