

(19)



(10) **LT 3459 B**

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patento numeris: **3459**

(51) Int.Cl.⁵: **C01F 5/00,
C01F 5/16,
C01F 5/20**

(21) Paraiškos numeris: **IP1498**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 11 26**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 06 26**

(45) Patento paskelbimo data: **1995 10 25**

(72) Išradėjas:

**Božena Valužienė, LT
Antanas Kaminskas, LT
Bronislovas Lubys, LT**

(73) Patento savininkas:

**Božena Valužienė, Tujų g. 7-57, 2056 Vilnius, LT
Antanas Kaminskas, A. Stulginskio g. 4-4, 2001 Vilnius, LT
Bronislovas Lubys, Vilniaus g. 5-21, 5000 Jonava, LT**

(54) Pavadinimas:

Dolomito perdirbimo būdas

(57) Referatas:

Dolomitas išdegtas iki kaustinio dolomito, skaidomas elektrolitu - amonio nitratu iki technogeninio kalcio karbonato ir magnio nitrato tirpalo. Magnio nitratas naudojamas magnio oksidui ir metaliniam magniui gauti, o technogeninis kalcio karbonatas - kalcio amonio salietrai gaminti.

Išradimas priklauso neorganinių medžiagų gamybos technologijai, tai yra magnio oksido, metalinio magnio ir kalcio-amonio salietros gavimui.

5 Žinomas magnio hidroksido gavimo būdas, susidedantis iš išdegto dolomito veikimo amonio sulfato tirpalu, susidariusio gipso atskyrimo ir apdorojimo koncentruotu amonio sulfato tirpalu (TSRS a.l. Nr. 135475).

10 Žinomas kalcio-amonio salietros gamybos būdas, susidedantis iš karbonatinio priedo veikimo neutralizuota amoniako su azoto rūgštimi (TSRS a.l. Nr. 767025).

15 Plačiai žinomas metalinio magnio gavimo būdas iš magnio chlorido mineralų, kurie yra gamtoje: bišofitas, karnalitas ir kt. (О.А. Лебедев. Производство магния электролизом. М, 1988).

20 Artimiausias siūlomam gamybos būdai yra magnio hidroksido ir kalcio-amonio salietros iš dolomito gavimo būdas, susidedantis iš dolomito veikimo amonio druska, nuosėdų iš suspensijos filtravimo ir hidroksido nusodinimo (TSRS a.l. Nr. 1288157 ir Nr. 1404459).

25 Artimiausia pagal esmę kalcio-amonio salietros gavimo būdai yra technologija, kur karbonatinis priedas veikiamas amonio nitrato druska (TSRS a.l. Nr. 1505920).

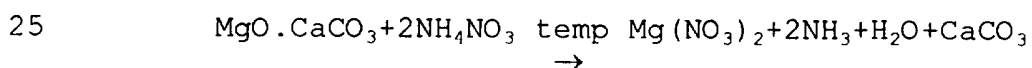
30 Trūkumas technologijų yra tas, kad visi produktai pagaminti pagal skirtingas, tarpusavyje nesurištas technologijas, iš skirtingų žaliavų, todėl gaunama daug nepa-geidaujamų medžiagų, neturinčių tame regione pritaikymo, o transportuoti perdirbimui kitur ekonomiškai neapsimoka.

Išradimo tikslas-vienalaikiame technologiniame procese iš kaitinto dolomito gauti magnio oksidą, metalinį magnį ir kalcio-amonio salietrą.

- 5 Išradimo tikslas pasiekiamas kaustinių dolomitą, naudojamą kaip pirminę medžiagą, veikiant amonio nitrato tirpalu, gautą magnio nitrata atskiriant filtravimu, į kurią pridedamas koncentruotas amoniakas su karbonato jono priedu magnio hidroksidui nusodinti arba išlydomas
- 10 140-300°C ir elektronizuojamas iki metalinio magnio ant katodo, o ant anodo skiriasi azoto oksidas, kuris gražinamas į technologinį procesą amonio nitratai pagaminti. Kalcio-amonio salietrą gauti technogeninio kalcio karbonato nuosėdos mišinyje su amonio nitratu
- 15 veikiamos išlydytu amonio nitratu.

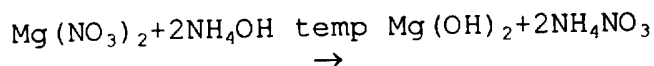
Siūlomas gamybos būdas vyksta keturiais etapais.

- Pirmame etape kaustinis dolomitas $MgO \cdot CaCO_3$, su nedidele dolomito (5-8 %) priemaiša smulkinamas iki perėjimo per sieta 008 ir veikiamas 80-95°C temperatūroje amonio nitrato vandeniniu tirpalu. Vyksta tokia reakcija:
- 20



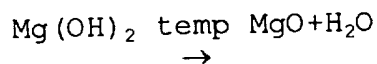
- Pasibaigus reakcijai gaunamas magnio nitrato tirpalas, dujinis amoniakas pašalinamas ir regeneruojamas, o technogeninis kalcio karbonatas, turintis dolomito ir kitų žinomų priemaišų, atskiriamas filtravimu.
- 30

- Antrame etape į karštą magnio nitrato tirpalą su nedideliu pertekliumi įpilamas koncentruotas amoniakas su angliarūgštės priedu, kuris nusodina magnio hidroksidą, o tirpale gaunamas amonio nitratas gražinamas į technologinį uždara ciklą pagal reakciją:
- 35



Pagamintas magnio hidroksidas termiškai paveiktas virš 500°C suskyla į magnio oksidą pagal reakciją:

5



Pagamintą magnio nitrato tirpalą naudoja kaip savarankišką technologiją ne tik magnio oksidui gauti, bet
10 sukoncentravus ir pašalinus kristalohidratinį vandenį, elektrolizės būdu pagamina metalinį magnį ir azoto oksidą, kuris grįžta atgal į technologinio proceso uždara ciklą.

15 Ketvirtame etape technogeninis kalcio karbonatas su priemaišomis maišomas su amoniako nitrato druska ir paduodamas su išlydytu amonio nitratu į granuliatorių, kur pasigamina kalcio-amonio salietra, turinti savyje
20 ne tik azoto ir kalcio jonus, bet praturtinta ir magnio jonais.

Kaustinio dolomito ir amonio nitrato kiekį reikia išlaikyti tokiais santykiais kaip nurodyta išradimo apibrėžtyje, kadangi sumažintas kaustinio dolomito kiekis
25 palieka perdidelį nesureagavusio amonio nitrato tirpalo kiekį ir atvirkščiai-nepakankamai išskiriamas iš kaustinio dolomito magnio oksidas, tai aiškiai veikia į ne tik magnio nitrato, bet ir magnio hidroksido išėigą.

30

Nusodinant iš magnio nitrato magnio oksidą turi įtakos kocentruoto amoniako kiekis su CO₂ priedu, jei jį sumažinsim, magnio hidroksido pastoje padidės vandens kiekis, tai nenaudinga technologiniame procese, o padidinus koncentruoto amoniako kiekį su CO₂, magnio
35 hidroksido kiekis padidės pastoje, tačiau sumažės išėiga ir sunkiau pasišalins NO₃ jonas, tai pablogina kokybę. Magnio nitrato elektrolizei siūlomas 140-300°C tem-

peratūrinis intervalas, kadangi žemiau 140°C nevysiškai pasišalina iš lydalo vanduo, o virš 300°C galimas jo terminis skilimas.

- 5 Darbams naudojamas Petrašiūnų telkinio dolomitas, išdegtas 770-800°C temperatūroje anglies dvideginio atmosferoje, kurio koncentracija krosnies darbinėje zonoje turi būti virš 10 %. Cheminio kaustinio dolomito sudėtis svyruoja tokiose ribose:

10

Pavadinimas	MgO	CaO	CaO lai.	MgO lai.	Kait- menys	R ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
Kaustinis dolomitas masės %	26,67- 24,00	38,14- 39,50	0,5- 0,2	21,0- 20,0	29,05- 30,50	1,30- 3,50	2,27- 3,60	0,11- 0,14	0,26- 0,29

Bandymams naudojame kristalinį amonio nitrata pagal GOST-51624-72.

- 15 Koncentruotas amonio hidroksido tirpalas (25 %) pagal GOST-3760-79 ir anglies dvideginio dujos.

Pavyzdys 1. Į laboratorinį reaktorių, turintį maišymo įrenginį, apšildymą ir dujų nusiurbimo mechanizmą, įpilama 250 g amonio nitrato tirpalo ir pridedama 250 g susmulkinto iki perėjimo per sieta 008 kaustinio dolomito. Po pakrovimo įjungiamas maišymas, šildymas (~90°C) ir vakuminis siurblys, kuris užtikrina amoniako siurbimą ($3.4 \cdot 10^3$ Pa). Po 2 val. reaktoriaus darbo pulpa karštu filtravimu padalinama į technogeninį kalcio karbonatą ir magnio nitrato tirpalą. (1 lentelė).

30 Magnio nitrato tirpalas 280 g/l koncentracijos, esant temperatūrai ~60°C, užpilamas koncentruotu amoniaku, pro kurį buvo praleistos CO₂ dujos iki 2,0 g/l koncentracijos. Gaunamos purios magnio hidroksido nuo-

sėdos, kurių sudėtis pateikta 2 lentelėje. Po 20 min. nuosėdos atskiriamos filtravimu, praplaunamos vandeniu ir repulpuojamos. Magnio hidroksidas džiovinamas ir pakaitintas virš 500°C temperatūros pereina į magnio oksidą. Amonio nitratas su magnio nitrato priemaisa ir praplovimo vandens (sukoncentruoti) grąžinami į technologinį ciklą.

Trečiame etape magnio nitratas šildomas laipsniškai $140\text{--}300^{\circ}\text{C}$ temperatūroje. Gaunamas bevandenis lydalas elektrolizuojamas su katodu - plienas ir anodu - grafitas iki metalinio magnio ir azoto oksido, esant skilimo įtampai 2,4-2,5 V.

Ketvirtame etape (3 lentelė), 100 g technogeninio kalcio karbonato su dolomito, magnio nitrato priemaisa ir kitomis žinomomis dolomito priemaisomis, paduodamas į tolimesnį technologinį procesą. Turima masė sumaišoma su 100 g NH_4NO_3 miltelių. Po to nukreipiama į granuliatorių, kur įpurškiama dar 250 g NH_4NO_3 lydalo pavidalu. Taip gaunamos kalcio-amonio salietros granulės su gerom stiprumo savybėmis.

Pavyzdžiai 2-5 yra analogiški pirmam. Procesio vedimo sąlygos ir gauti rezultatai pateikti lentelėse 1,2,3.

Iš pateiktų rezultatų matyti, kad siūlomas magnio hidroksido iš kaustinio dolomito $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$, gavimo būdas, paliekant jame nesuskilusio dolomito priedą, veikiant amonio nitratu, yra pranašesnis už žinomą, kadangi pagal technologinį procesą nereikalinga kaustinio dolomito karbonatizacija CO_2 dujomis arba druskomis laisvam kalcio oksidui pašalinti. Sumažėja praplovimo vandens kiekis, o reakcijos metu pasilikęs $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ yra teigiamas priedas kalcio karbonato ir turi savybę stiprinti fizines mechanines salietros granulių savybes. Gautas magnio hidroksidas yra 98-99 % grynumo

ir yra pusfabrikatis įvairios paskirties magnio oksidų gavimui.

5 Aukštos kokybės magnio nitratas yra vertinga žaliava metaliniam magniui gauti, nes tai ne gamtinė medžiaga, o gauta cheminės sintezės būdu, todėl galima parinkti įvairius elektrolizės metodus.

10 Visos technologijos yra tarpusavyje surištos ir papildo viena kitą, todėl visi procesai iš esmės sudaro beatliekinę, ekologiškai švarią technologiją.

1 lentelė

Palyginamieji duomenys gautų medžiagų pagal pavyzdžius 1-5 ir žinomu būdu

Pradinis medžiagų kiekis, dalyvaujantis reakcijoje			Pirmas etapas				Antras etapas	
Pav. eil.	Kaustinio dolomito kiekis pulpoje, g	NH_4NO_3 kiekis pulpoje, g	Cheminė sudėtis technogeninio kalcio karbonato, masės dalys nuo pradinės medž.;				Cheminė sudėtis magnio nitrato tirpalo, g/l	
Nr.			CaCO_3	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$	MgO	Kitos priemaišos	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
1.	250,0	250,0	85,00	8,00	1,00	6,00	280,00	0,20
2.	260,0	250,0	88,40	8,32	1,04	6,24	291,20	0,21
3.	240,0	250,0	81,60	7,68	0,96	5,76	268,80	0,19
4.	200,0	250,0	68,00	6,40	0,80	4,80	224,00	0,16
5.	300,0	250,0	102,00	9,60	1,29	7,20	336,00	0,24
6.	500,0	320,0*	-	-	-	-	-	-

* - $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 18,5 g su karbonatizacijos priedas, NH_4Cl tirpalas

2 lentelė

Palyginamieji duomenys gauti nusodinant magnio hidroksidą atitinkamai pagal pavyzdžius 1-5 ir žinomu būdu

Pav. eil. Nr.	Naudojami tirpalai				Magnio hidroksido nusodinimo sąlygos	
	I-as tirpalas		II-as tirpalas			
	Tirpalo tūris, l	Mg(NO ₃) ₂ koncentra- cija, g/l	Amonio hidrok- sido (25%) kiekis, g	CO ₂ kiekis po barbota- žo, g/l	Laikas, min.	Temperatūra, °C
1.	0,7	280,00	434,84	2,01	20,0	60,0
2.	0,7	291,20	452,24	2,29	20,0	60,0
3.	0,7	268,80	417,46	1,99	20,0	60,0
4.	0,7	224,00	347,88	1,65	20,0	60,0
5.	0,7	336,00	521,49	2,48	20,0	60,0
6.	1,0	280,00	1454,0	47,69*	20,0	80,0

* - anglies dvideginio šaltinis NaHCO₃

2-os lentelės tęsinys

Magnio hidroksido gryninimo sąlygos nuo NO ₃ ⁻ jonų				Pastos sudėtis				Magnio hidroksido išeiga, %
Vandens kiekis reikalingas I-am praplovimui, l	Vandens kiekis reikalingas vienai repulpa- cijai, l	Gryninimo temperatūra, °C	Mg(OH) ₂ , masės %	CO ₂ , masės %	NO ₃ ⁻ , masės %	H ₂ O, masės %		
0,50	0,50	60,0	40,00	0,30	pėd.	59,70	95,5	
0,50	0,50	60,0	41,60	0,33	pėd.	58,01	95,5	
0,50	0,50	60,0	38,40	0,29	pėd.	61,31	95,5	
0,50	0,50	60,0	32,00	0,24	pėd.	67,76	96,1	
0,50	0,50	60,0	48,00	0,36	0,081	51,56	92,3	
2,50**	2,50	80,0	24,3	0,70	0.02***	75,0	95,0	

** - vanduo pašarminamas 1 % NaOH tirpalu

*** - chloro jonų kiekis

3 lentelė

5 Palyginamieji duomenys pagamintos kalcio-amonio salietros, panaudojant technogeninį kalcio karbonatą pagal pavyzdžius 1-5 ir žinomu būdu

Pav. eil. Nr.	Technogeninio kalcio karbonato kiekis, g	NH ₄ NO ₃ kiekis skirtas pirmam sumaišymui, g	NH ₄ NO ₃ kiekis reikalingas granuliu susidarymui, g	Granulių stiprumas, kg/cm ²
1.	100,0	100,0	250,0	47,0
2.	104,0	100,0	250,0	50,0
3.	95,0	100,0	250,0	45,0
4.	80,0	100,0	250,0	40,0
5.	120,0	100,0	250,0	50,0
6*.	1000,0	1120,0	480,0	40,0

* - mišinys ruošiamas be Mg(NO₃)₂ priedo

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Dolomito perdirbimo būdas, susidedantis iš kaitinto dolomito veikimo amonio druska, nuosėdų iš suspensijos
5 filtravimo, hidroksido nusodinimo ir jo kaitinimo, elektrolito elektrolizės bei granuliavimo, b e s i - s k i r i a n t i s tuo, kad kaustinių dolomitą skaido amonio nitrato tirpalu (0,96-1,04):1 santykiu į technogeninį kalcio karbonatą ir magnio nitratą,
10 pastarąjį atskiria filtravimu, iš jo amoniaku mišinyje su anglies dvideginiu 21:(0,19-0,21) santykiu nusodina magnio hidroksidą, kurį termiškai skaido į magnio oksidą.
- 15 2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad magnio nitrato lydalo elektrolizę iki metalinio magnio vykdo 140-300°C temperatūroje.
- 20 3. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad technogeninį kalcio karbonatą veikia amonio nitratu.