

(19)



(10) **LT 4096 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **4096**

(51) Int. Cl.⁶: **C04B 2/10**

(21) Paraiškos numeris: **95-044**

(22) Paraiškos padavimo data: **1995 04 26**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1996 11 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1997 01 27**

(72) Išradėjas:

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

(73) Patent 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:

Magnezito dulkių perdirbimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas priklauso neorganinių medžiagų gamybos būdams.

Gamybos atlieką - kaustinio magnezito dulkes naudoja kaip pradinę žaliavą, kuri papildomai iškaitinta veikiamą amonio druskų tirpalais. Mainų reakcijoje pasigamina statybinis užpildas ir magnio druskos tirpalai. Jie yra išeitinė žaliava magnio hidroksidui, magnio oksidui, ir metaliniam magniui gauti.

Išradimas priklauso neorganinių medžiagų gamybos technologijai, tai yra magnio oksido, metalinio magnio ir įvairios paskirties statybinio užpildo gavimui.

Žinomas magnio nitrato - tarpinio produkto magnio oksido gavimo būdas, kurio metu magnio oksido žaliavos vandeningą suspensiją, veikia 55-58% koncentracijos azoto rūgštimi (European patent application Nr.0107870, kl.COIF 5/38, C 05 C 1/2, 1983 m.).

Artimas yra magnio hidroksido iš kaustinio dolomito gavimo būdas, kurio metu dolomitą veikia amonio chloridu, nuosėdas iš suspensijos filtruoja ir nusodina magnio hidroksidą (TSRS aut.liud. Nr. I2288I57, kl.C OI F 11/I8, 5/30, 1986 m. TSRS aut.liud. Nr. I404459, kl. COI F 5/20, 1988m.).

Artimiausias pagal esmę yra magnezito perdirbimo būdas, kurio metu iškaitinta medžiaga veikia amonio druska, suspensijos nuosėdos atskiria filtravimu iš gauto elektrolito nusodina hidroksidą ir jį kaitina (TSRS aut.liud. Nr.I5I9528, kl.4 COI F 5/I0, 1985m.).

Technologijų trūkumas yra tas, kad visi produktai pagaminti pagal skirtingas, tarpusavyje nesurištas technologijas iš skirtingų žaliavų, todėl pagaminama daug nepageidaujamų medžiagų neturinčių tame regijone pritaikymo, o transportuoti perdirbimui kitur ekonomiškai neapsimoka.

Išradimo tikslas vienalaikiame technologiniame procese iš gamybos atliekos - kaustinio magnezito dulkių pagaminti magnio oksidą, metalinį magnį ir statybinį užpildą.

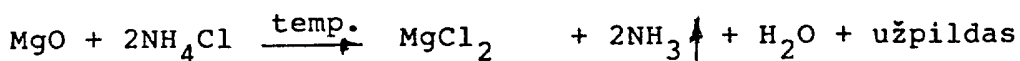
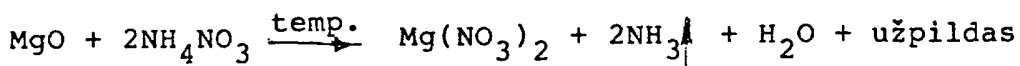
Gamybos atlieką - kaustinio magnezito dulkes naudoja kaip pradinę žaliavą, kurią veikia amonio druskos (NO_3^- , Cl^- arba SO_4^{2-}) tirpalu, pulpoje gautas magnio druskos tirpalą filtruoja. Tirpa-

lą veikia koncentruotu amoniaku su karbonato jono priedu, nusodina magnio hidroksidą arba sukonzentruoja ir išlydo temperatūroje 140-300°C (NO_3^- jono atveju) ir 700-750°C (Cl^- jono atveju), elektrolizuoja iki metalinio magnio, kuris išsiskiria ant katodo, o ant anodo skiriasi anijonai Cl_2 arba NO_2 . Juos grąžina į technologinį procesą nitratams arba chloridams gaminti.

Statybinį užpildą sudaro neištirpusios elektrolite kaustinio matnezito dulkių dalys. Jį naudoja įvairios paskirties statybinėms medžiagoms gaminti.

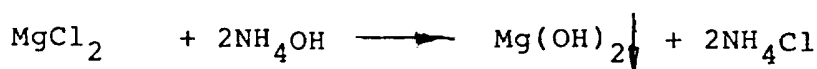
Siūlomas gamybos būdas realizuojamas keliais etapais.

Pirmame etape kaustinio magnezito dulkes iškaitina ~700°C temperatūroje ir veikia ~90°C temperatūroje amonio druskų (NO_3^- , Cl^- arba SO_4^{2-}) vandeniniu tirpalu. Vyksta priklausomai nuo elektrolito schematiškai sekančios reakcijos:



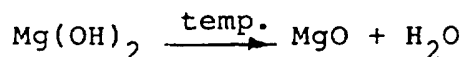
Pasibaigus reakcijai, pasigamina magnio nitratas, magnio chloridas arba magnio sulfatas, dujinį amoniaką pašalina ir regeneruoja, o statybinį užpildą, turintį savyje dolomito, smėlio ir kitų priemaišų oksidų pavidale atskiria filtravimu ir naudoja kaip savarankišką produktą.

Antrame etape į magnio druskų tirpalus su nedideliu pertekliumi įpila koncentruotą amoniaką su angliarūgšties priedu, kuris nusodina magnio hidroksidą, o tirpale gautą magnio (NO_3^- , Cl^- arba SO_4^{2-}) druskų tirpalus grąžina į technologinį uždara ciklą pagal reakcijas:



3.

Trečiame etape pagamintą magnio hidroksidą kaitina virš 500°C temperatūroje. Jis suskyla į magnio oksidą pagal bendrą reakciją:



Ketvirtame etape pagamintus magnio druskos (NO_3^- arba Cl^-) tirpalus sukonzentruoja iki pilno vandens netekimo, pašalinus kristalohidratinį vandenį. Elektrolizės būdu pagamina metalinį magnį ir azoto oksidą arba laisvą chloridą, kuriuos sugrąžina atgal į technologinio proceso uždara ciklą arba naudoja kaip savarakiškos medžiagos įvairiems poreikiams.

Reaguojant kaustinio magnezito dulkėms su amonio druskomis, tikslinga išlaikyti stochiometrinį santykį pagal nurodytas reakcijas su nedideliu pertekliumi, kadangi sumažintas kaustinio magnezito dulkių kiekis palieka perdidelį nesureagavusių amonio druskų tirpale kiekį. Esant pamažintam kiekiui nepakankamai išsiskiria iš kaustinio magnezito dulkių magnio oksidą, tai atsiliepia ne tik į magnio oksidų, bet ir į magnio hidroksido bei oksido išėigą.

Nusodinant iš magnio druskų (NO_3^- , Cl^- arba SO_4^{2-}) magnio hidroksidą, turi įtakos koncentruoto amoniako kiekis su CO_2 priedu, jei jį sumažinsim, magnio hidroksido pastoje padidės vandens kiekis, o padidinus koncentruotame amoniake CO_2 , magnio hidroksido kiekis pastoje padidės, tačiau sumažės išėiga.

Magnio nitrato elektrolizei siūlomas $140-300^{\circ}\text{C}$ temperatūrinis intervalas, kadangi žemiau 140°C nepilnai pasišalina iš druskos lydalo vanduo, o virš 300°C galimas jos terminis skilimas. Magnio chlorido elektrolizei siūloma $700-750^{\circ}\text{C}$ temperatūros ribos, kadangi terminiam poveikiui chloridas yra atsparesnis ir skilimas vyksta už šitos temperatūros.

Naudojame kaustinio magnezito dulkės pagal GOST I2I6-87 išdegtos $\sim 700^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, kad nesuskiltų jame esamos dolomito priemaišos iki laisvo kalcio oksido. Cheminė sudėtis nedegto kaustinio magnezito dulkių svyruoja šiose ribose (1 lentelė).

1 lentelė

Pavadinimas	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Sv.n. 1000°C	CO_2	SO_3
Mas. %	1,33	1,21	0,72	2,02	79,56	14,50	13,56	0,66

Bandymams naudojame kristalinį amonio nitrata, pagal GOST I624-72, kristalinį amonio chloridą GOST 3773-72 ir kristalinį amonio sulfatą GOST 3769-78. Koncentruotas amonio hidroksido tirpalas (25%) pagal GOST 3760-79 ir anglies dvideginio dujos.

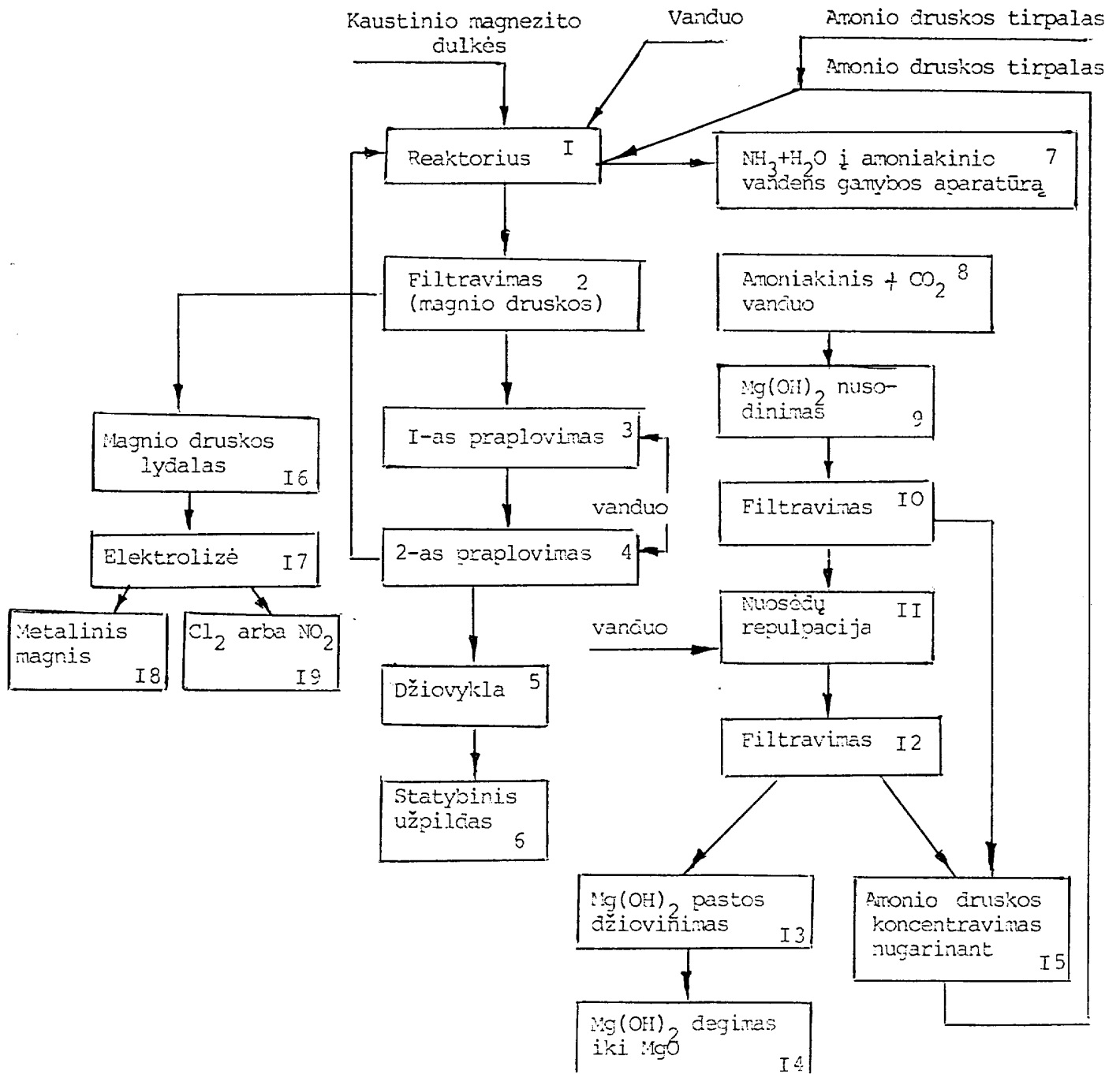
Technologinis procesas vyksta sekančiai: į reaktorių (1), turintį maišymo įrenginį, apšildymą ir dujų nusiurbimo mechanizmą, užpila amonio druskų tirpalą (NO_3^- , Cl^- arba SO_4^{2-}) 25% koncentracijos ir prideda iškaitinto $\sim 700^\circ\text{C}$ temperatūroje kaustinio magnesito dulkių. Po užkrovimo įjungiama maišymą, šildymą ($\sim 90^\circ\text{C}$) ir vaakuminį siurbli, kuris užtikrina amoniako atsiurbimą ($3,4 \cdot 10^3 \text{ Pa}$) (7). Pastoviai papildom sumažėjusį vandens kiekį reaktoriuje iki pradinio lygio. Po 2 val. pulpą karštai filtruoja (2). Į tirpalą pereina magnio druskos (NO_3^- , Cl^- arba SO_4^{2-}), o į nuosėdas statybinis užpildas (6) kurį prieš tai praplauna vandeniu (3,4) ir džiovina (5). Praplovimo vandenis grąžina į ciklą. Gautą magnio druskų tirpalą (filtratas) sukonzcentruoja iki 35-40%, esant temperatūrai ne mažiau 20°C . Užpila koncentruotu amoniaku (25%), pro kurį praleistos CO_2 dujos $\sim 1\%$ koncentracijos (8). Gauna lengvai filtruojančios magnio hidroksido nuosėdos (9). Ne mažiau kaip po 20 min. nuosėdas atskiria filtravimu (10), repulpuoja (II) vandenyje vėl filtruoja (12). Magnio hidroksidą džiovina (13) ir pakaitina virš 500°C temperatūros. Jis pereina į magnio oksidą (14). Amonio druskų (NO_3^- , Cl^- arba SO_4^{2-}) tirpalus su magnio jono priemaiša (15) ir praplovimo vandenimis grąžina į technologinį ciklą.

Gautos pirmame etape magnio druskos (NO_3^- arba Cl^-) nebūtina naudoti magnio oksidui gauti. Jas laipsniškai pašildžius iki visiško kristalizacinio ir adsorbcinio vandens pasišalinimo (nitratai) $140-300^\circ\text{C}$ ir (chloridai) $700-750^\circ\text{C}$ temperatūroje, gauna bevandenį lydalą (16), kurį elektrolizuoja (17) katodu-plienas ir anodu-grafitas iki metalinio magnio (18) ir azoto oksido arba laisvo chloro (19), esant skilimo įtampai 2,4-2,5V.

Siūlomas magnio druskų (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}), magnio hidroksido, oksido ir metalinio magnio iš pramonės atliekų iškaitintų $\sim 700^\circ\text{C}$ temperatūroje kaustinio magnesito dulkių, veikiant amonio druskų (NO_3^- , Cl^- ir SO_4^{2-}) tirpalo gavimo būdas yra pranašesnis už žinomus, kadangi parengti technologinio proceso režimai sudaro sąlygas gauti labai švairius produktus, kurie gali pagal klasę atitikti ne tik labai aukštos klasės produktams, bet ir standarti-

zuotis kaip cheminiai reaktyvai. Gautos pirmame etape magnio druskos (NO_3^- , Cl^- arba SO_4^{2-}) yra 99,99% grynumo, todėl gali būti pusfabrikatis įvairios paskirties magnio oksidui arba metaliniam magniui gauti. Kaustinio magnezito dulkių perdirbimo būdas leidžia išvengti praplovimo vandeniu, jei būtų organizuota lakių NO_3^- , Cl^- ir SO_4^{2-} jonų regeneracija magnio hidroksido kaitinimo metu.

Visame technologiniame procese visos cheminės reakcijos yra tarpusavyje surištos ir papildo viena kitą, todėl visi procesai visumoje sudaro beatliekinę, ekologiškai švarią technologiją.



I Š R A D I M O A P I B R Ė Ž T I S

1. Magnezito perdirbimo būdas, kurio metu iškaitintą medžiagą veikia amonio druska, suspensijos nuosėdas atskiria filtravimu, iš gauto elektrolito nusodina hidroksidą ir jį kaitina, besiskiriantis tuo, kad kaitintos kaustinio magnezito dulkės skaidomos, amonio druskų tirpalu į magnio druskos ir statybinį užpildą, iš jų nusodina magnio hidroksidą amoniaku mišinyje su aglies dvideginiu, kurį termiškai skaido į magnio oksidą.

2. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad magnio nitrato lydalo elektrolizė iki metalinio magnio vyksta 140-300°C temperatūroje, o magnio chlorido - 700-750°C temperatūroje.