

## Kaustický magnezit - príprava a vlastnosti

Klára Tkáčová<sup>1</sup>, Nadežda Številová<sup>1</sup>, Ľudmila Turčániová<sup>1</sup> a Beáta Plešingerová<sup>2</sup>

Venované pamiatke našej zosnulej kolegyne Ing. Ireny Hocmanovej, CSc.

### Caustic magnesite - preparation and properties

The paper presents the selected results of the thermal decomposition of natural magnesite for preparation of active MgO. At the temperature of selective decomposition of magnesite intermediate phases exhibiting enhanced reactivity and low mechanical stability are formed. Evolution of carbon dioxide is accompanied by decrepitation of active magnesia. The selective decomposition and the accompanying decrepitation of the solid may be conveniently used as a way of enriching the chemically active magnesia by simple screening. Magnesia is accumulated in the undersize fraction, whereas undecomposed calcium carbonate and silica remain in the oversize fractions.

**Key words:** thermal decomposition, magnesite, magnesium oxide, decrepitation.

Základom výroby tradičných i špeciálnych bázických žiaruvzdorných materiálov a hmôt je tzv. „speka-ná magnézia“. Táto býva často aj konečným produktom chemickej úpravy magnezitu. Pri jej príprave z karbonátu alebo hydroxidu horečnatého prebiehajú postupne dva procesy: termický rozklad (kalcinácia) a spekanie kalcinátu. V pôvodnej, menej náročnej výrobe, prebiehala kalcinácia i spekanie postupne v jedinom tepelnom agregáte - šachtovej alebo rotačnej peci. Súčasná výroba kvalitnej spekanej magnézie využíva dvojstupňový výpal. Oddelenie kalcinácie od spekania je výhodné aj

z hľadiska pružnej adaptácie produkcie na aktuálne požiadavky trhu. Klesajúca spotreba bázických žiaruvzdorných materiálov a kolísajúci dopyt, vyvolaný meniacou sa technológiou hutníckej výroby a odbytu ocele spôsobuje, že najprogressívnejší svetoví producenti prechádzajú na výrobu kaustického magnezitu. Jeho príprava je energeticky menej náročná ako výroba magnezitových slinkov. Navyše priaznivá reaktivita kaustiku sa s výhodou využíva na urýchlenie procesov lúhovania v chemickej úprave magnezitu, rovnako ako pre cieľavedomé riadenie vlastností produktov metódami modernej preparačnej chémie.

Moderná chémia tuhých látok využíva čoraz častejšie postupy, vychádzajúce z metastabilných, reaktívnych látok. Pre prípravu aktívnych tuhých oxidov sa osvedčil nízкотеплотný rozklad zlúčenín typu karbonátov, hydroxidov a oxalátov. Nanokryštalický či amorfný tuhý oxid, tvoriaci sa v štruktúre niektorého zo spomínaných prekursorov, sa vyznačuje priaznivou reaktivitou, ktorá je o to väčšia, čím nižšia je teplota rozkladu.

Štúdium termickej aktivácie oxidov sa datuje od 30. rokov nášho storočia. Vzhľadom na priemyselný význam magnezitu sa tento stáva prvým objektom výskumu už v 30. rokoch nášho storočia (Rosenkranz, 1931). Na prelome storočia prebieha intenzívny firemný výskum (Kähler, 1947; Cremer et al., 1949; Haas et al., 1958), ktorého výsledky sa stali východiskom pre analýzu mechanizmu termickej aktivácie slovenských prírodných magnezitov. Táto problematika sa od roku 1970 radí k nosným smerom výskumného zamerania nášho ústavu. Jej riešenie rozšírilo teoretické poznatky o mechanizme rozkladu magnezitu (Tkáčová, 1978; Hocmanová et al., 1977, 1981, 1987; Tkáčová et al., 1981, 1985) umožnilo rozpracovať špeciálne postupy pre overenie reaktivity produktov termického rozkladu (Raschman, 1992, 1997, 1997a; Kuffa, 1974) a vyústilo do konkrétnych návrhov termickej aktivácie magnezitu pre technológie prípravy horečnatých zlúčenín a pre poľnohospodárske účely (Kolektiv autorov, 1977; Tkáčová, 1981; Tkáčová et al., 1981, 1981a, 1986, 1987, 1987a; Vejvoda et al., 1988; Turčániová et al., 1985, 1988, 1991, 1993; Plešingerová et al., 1992, 1994). K objasneniu mechanizmu premeny magnezitu na periklas prispelo röntgenografické a elektrónovo-mikroskopické štúdium produktov termického rozkladu. Zmeny štruktúry magnezitu s rastúcou

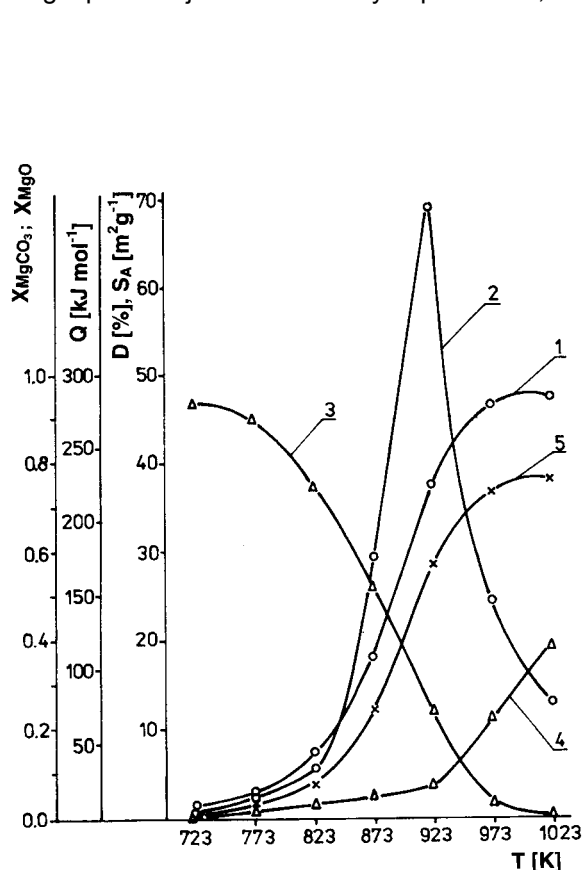
<sup>1</sup> Prof. RNDr. Klára Tkáčová, DrSc., Ústav geotechniky SAV Košice, 04353 Košice, Watsonova 45. Fax: +421-95-6323402.

E-mail: „tkac@linux1.saske.sk“. RNDr. Nadežda Številová, CSc. a Ing. Ľudmila Turčániová, CSc. Ústav geotechniky SAV Košice, 04353 Košice, Watsonova 45

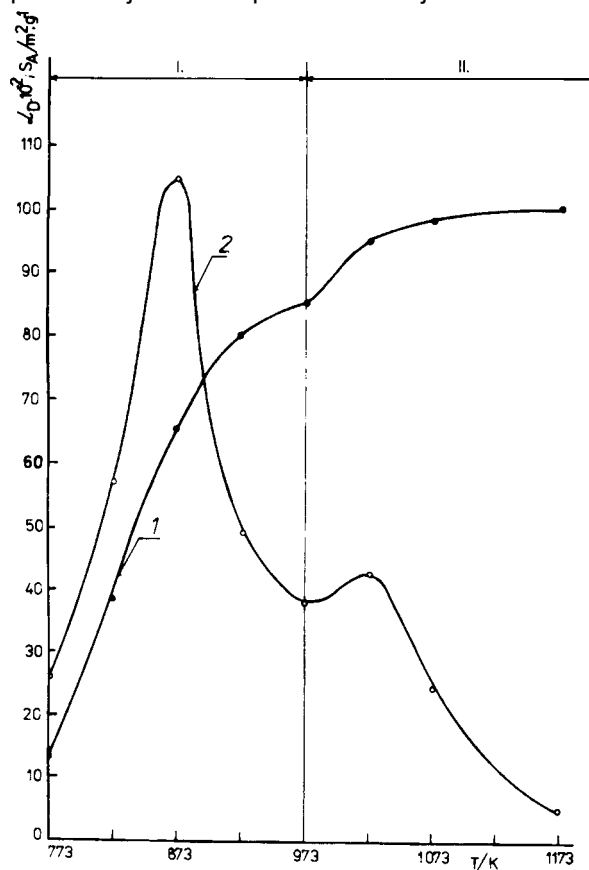
<sup>2</sup> Ing. Beáta Plešingerová, CSc., Hutnícka fakulta TU Košice, 040 00 Košice, Letná 9, A

dekarbonizáciou pri zvyšovaní reakčnej teploty ilustrujú závislosti na obr. 1. Z prezentovaného príkladu je zrejmé, že pri teplotách primárneho dekarbonizačného deja sa MgO tvorí prevažne vo forme röntgenamorfného a ani pri teplote úplnej konverzie magnezitu na MgO obsah kryštalického periklasu neprevyšuje 20%. Zistené fakty vedú k predpokladu, že pri nízkych teplotách rozkladu dochádza

k pseudomorfóze: zárodok röntgenamorfného periklasu sa nachádzajú vo voľných priestoroch po úniku CO<sub>2</sub>. Tomuto predpokladu nasvedčuje aj zistenie, že pri teplotách primárneho dekarbonizačného deja nedochádza k poznateľnej objemovej zmene, aj keď pomer molárnych objemov MgCO<sub>3</sub> a MgO poukazuje na vznik voľných priestorov, ktoré predstavujú až 50% pôvodného objemu.



Obr.1. Zmeny fyzikálnych a fyzikálnochemických vlastností magnezitu v procese nízkoteplotného termického rozkladu: 1 - dekarbonizované množstvo  $D$ , 2 - špecifický povrch  $S_A$ , 3 - obsah kryštalickej fázy  $X_{MgCO_3}$ , 4 - obsah kryštalickej fázy  $X_{MgO}$ , 5 - rozpúšťacie teplo  $Q$ .



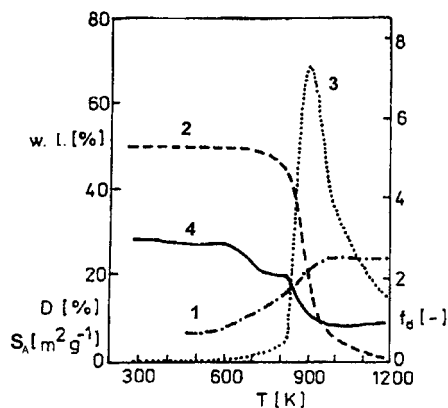
Obr.2. Závislosť sumárneho stupňa dekarbonizácie  $\alpha_D$  (1) a veľkosti špecifického povrchu  $S_A$  (2) od teploty výpalu  $T$  vzorky magnezitu jelšavských pieskov JP.

Tvorbu a zrušenie pseudomorfónneho skeletu môžeme sledovať adsorpčnými metódami. Závislosť špecifického povrchu od teploty rozkladu na obr.1 umožňuje vymedziť úzku oblasť teplôt, v ktorej prudko rastie dekarbonizácia, rozpúšťacie teplo i špecifický povrch. V tejto oblasti vzniká aktívna, energeticky nevyvážená a štruktúrne neusporiadaná sústava s veľkoplachou vnútorného povrchu. V oblasti vyšších teplôt poklesne aktivita v dôsledku dejov, ktoré vedú k postupnému borteniu skeletu a k vzrastu stupňa usporiadanosti štruktúry. Maximálna hodnota špecifického povrchu

a teplota, pri ktorej takéto usporiadanie vznikne, sa mení v závislosti od typu magnezitu, atmosféry výpalu a zrnitosti vsádzky. Výpal súboru magnezitových vzoriek „vápenatého“ i „kremičitého“ typu pri atmosférickom tlaku zhodne ukázal, že maximum špecifického povrchu sa dosahuje pri 80%-nej konverzii MgCO<sub>3</sub> na MgO. Vzhľadom na možné straty horčíka a znečistenie aktívneho produktu nerozloženými zvyškami karbonátu je v mnohých prípadoch výhodnejšie voliť pre výpal teplotu, pri ktorej prebehne úplne konverzia MgCO<sub>3</sub> na MgO. Nízky obsah kryštalického periklasu do 20% a relatívne vysoká hodnota špecifického povrchu pri tejto teplote zaisťuje v mnohých prípadoch dostatočnú aktivitu kalcinátu. Túto je možné ešte zvýšiť sprístupnením vnútorného povrchu pórovitého usporiadania aktivačným mletím alebo hydratačnou dispergáciou.

V slovenských magnezitoch breuneritického typu sú okrem karbonátu horčíka zastúpené aj karbonáty vápnika a železa. V mechanickej zmesi týchto karbonátov sú termodynamické predpoklady ich selektívneho výpalu a aktivácie. Prírodná surovina však nepredstavuje mechanickej zmes. Katióny Fe a čiastočne aj Ca sú izomorfne zabudované do štruktúry magnezitu. Navyše, individuálne minerály dolomit a kalcit, sú často jemne prerastené s magnezitom, doteraz aplikované postupy gravitačného rozdrúžovania majú nízku účinnosť.

Extremálny priebeh závislosti špecifického povrchu od teploty rozkladu na obr. 2 umožňuje vymedziť dve oblasti: v prvej dochádza k tvorbe a postupnému borteniu pseudomorfného skeletu, vytvoreného pri rozklade  $MgCO_3$ , v druhej prebiehajú obdobné, avšak menej výrazné deje pri rozklade vápenatej zložky. Zastúpenie karbonátu horčíka je Preto aj pórovité usporiadanie, ktoré vzniká v oblasti rozkladu magnezitu, zasahuje väčší objem a je voľnejšie v porovnaní s tým, ktoré vzniká v oblasti selektívneho rozkladu vápenateho komponentu. Hodnota prvého maxima ( $S_{A-max-1}$ ) je niekoľkonásobne vyššia ako u maxima druhého ( $S_{A-max-2}$ ). Z hľadiska aktivity MgO, vznikajúceho v oblasti rozkladu magnezitu je významné, že tento sa nachádza v röntgenamorfnej forme.



Obr.3. Závislosť dekrepitačného podielu  $D$  (1), zvyškovej straty žíhaním w.l. (2), špecifického povrchu  $S_A$  a koeficientu dynamickej pevnosti  $f_d$  od teploty výpalu  $T$ .

Pseudomorfná štruktúra sa vyznačuje zníženou mechanicou stálosťou (Obr. 3). Pórovité zrná sa zdobiajú účinkom vnútorných napätí, ktoré vznikajú pri ohreve na miestach inklúzií a porúch, pri úniku plyných či kvapalných zložiek a pri objemových zmenách, sprevádzajúcich rekryštalizáciu oxidov.

Najintenzívnejšie prebieha dekrepitácia pri teplotách selektívneho rozkladu magnezitu. K významnému zdobeniu dochádza aj účinkom vonkajších síl, pôsobiacich počas manipulácie.

Voľbou vhodnej teploty rozkladu je možné pripraviť aktívny oxid horčíka, ktorý v dôsledku dekrepitácie a zvýšenej krehkosti prechádza prevažne do jemných tried, zatiaľ čo v hrubších podieloch sa koncentrujú nerozložené karbonáty vápnika a kremeň (Tab. 1 až 3). Tento fakt je možné využiť pre účely koncentrácie aktívneho MgO pomocou jednoduchej operácie triedenia. Dekrepitačné rozdrúžovanie našlo svoje opodstatnenie pri riešení špecifickej úlohy: pripraviť aktívny kaustik s minimálnym obsahom 80 % MgO z koncentrátov ťažkosuspensnej úpravy druhej kvality. Kvalita podsitných podielov spĺňa náročné požiadavky zahraničných odberateľov. Prieskum zahraničného trhu, uskutočnený PZO Kerametal, potvrdil možnosť exportovať v budúcich rokoch 20 - 30 kt takéhoto materiálu ročne do rôznych štátov sveta.

Využitie nadsitných podielov v poľnohospodárstve si pravde-podobne vyžiada ich krátkodobé premltie, čo zaťažuje predajný produkt.

Tab.1 Hmotnostný výnos  $\Delta R$  zrnitostných tried magnezitu „vápenatého“ a „kremičitého“ typu.

Trieda [mm]	$\Delta R$ [%]	$\Delta R$ [%]
	HCK - VÁPENATÝ	HCK - KREMIČITÝ
16-9	24,10	28,22
9-7	24,27	30,59
7-4	34,13	29,44
4-2	17,30	11,54
-2	0,20	0,22

Výberové ovplyvnenie mechanickej a chemických vlastností horečnatého komponentu pri riadenom termickom rozklade magnezitu je možné využiť pre prípravu kvalitnej vsádzky na chemické spôsoby koncentrácie horčíka.

Výberová aktivácia MgO sa prejaví urýchlením základných úkonov lúhovania horčíka roztokom slabých kyselín a solí, predovšetkým však poklesom koncentrácie balastných zložiek vo výluhu. Tým sa zníži spotreba reagentov a energie na hmotnostnú jednotku kovu a poklesnú nároky na rafináciu výluhu.

Možnosti v tejto oblasti dokumentujú výsledky experimentov hydrolytického rozkladu chloridu amónneho kaustickým magnezitom. Kombináciu selektívneho rozkladu karbonátu horčíka a dekrepitačným obohatením vsádzky aktívnym MgO sa znížil obsah CaO vo výluhu tak, že pomer

MgO: CaO vyhovuje požiadavkám pre priamu rafináciu výluhu kvapalinovou extrakciou a medzistupeň karbonatačnej rafinácie sa stáva zbytočným. Táto problematika ostáva predmetom našich ďalších experimentálnych prác, ktoré zameriame na podrobnejšie skúmanie podmienok selektívnej aktivácie magnezitu a na variáciu podmienok reakcie aktívneho MgO s chloridom amónnym.

Tab.2. Hmotnostný výnos  $\Delta R$  a chemické zloženie zrnitostných tried kalcinovaného magnezitu pri 973 K (A - dekreptované, B- intenzívne sitované na trepačke).

VÁPENATÝ/A		Chemické zloženie [%]					
Trieda [mm]	$\Delta R$	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Strata žiarom	MgO/CaO
16-9	17,10	72,28	1,63	1,56	3,77	10,70	6,80
9-7	16,53	78,58	5,43	1,07	4,11	9,57	14,47
7-4	39,00	79,48	4,90	0,87	4,44	7,64	16,22
4-2	14,69	81,03	3,54	0,21	4,73	6,93	23,15
-2	12,69	86,03	1,93	0,33	4,73	5,92	44,57
VÁPENATÝ/B		Chemické zloženie [%]					
Trieda [mm]	$\Delta R$	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Strata žiarom	MgO/CaO
+9	0,89	-	-	-	-	-	-
9-7	5,15	69,33	11,26	1,27	3,41	13,72	6,17
7-4	18,79	73,91	6,87	1,45	4,24	11,03	10,76
4-2	15,88	79,41	4,43	2,31	4,69	6,92	17,92
-2	59,28	87,27	1,77	1,09	4,69	3,97	49,30
KREMIČITÝ/A		Chemické zloženie [%]					
Trieda [mm]	$\Delta R$	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Strata žiarom	MgO/CaO
+9	18,81	79,13	4,21	3,19	4,18	6,37	18,80
9-7	20,21	79,31	3,28	3,12	4,10	5,95	24,18
7-4	37,98	77,79	4,58	2,99	4,06	6,62	16,98
4-2	11,91	82,12	3,07	0,45	4,25	6,04	26,75
-2	11,10	86,04	1,96	0,28	4,31	5,10	43,90
KREMIČITÝ/B		Chemické zloženie [%]					
Trieda [mm]	$\Delta R$	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Strata žiarom	MgO/CaO
+9	2,20	35,09	25,10	8,28	2,82	25,66	1,40
9-7	2,87	60,46	14,32	3,55	3,53	15,38	4,22
7-4	15,58	54,22	14,10	7,43	3,81	15,24	3,85
4-2	18,26	79,90	3,42	2,69	3,90	6,53	23,36
-2	61,09	85,08	1,61	0,58	3,98	3,65	52,83

Tab.3. Koefficient dynamickej pevnosti  $f_d$  kremeňa, prírodných karbonátov a kalcinátov pri teplote  $T$  a stupni dekarbonizácie  $\alpha$ .

Vzorka	$f_d$	$f_d/T$	$\alpha$
Kremeň	2,94	2,63/973	-
Magnezit I	2,99	2,08/873	0,10
		0,83/973	0,89
Magnezit II	4,78	1,54/973	0,36
Dolomit	6,67	3,13/973	0,09
		1,69/1073	0,65
		1,39/1273	0,93

### Literatúra

Cremer, E., & Galt, F.: *Radex Rundschau*, 4, 1949, 144.

Haas, H., Kähler, R. & Reichel, K.: Die Bestimmung von reaktionsfähigen Magnesiumoxid in kaustisch gebranntem Magnesit. *Radex Rundschau* 1(1958) 47.

- Hocmanová, I. & Kupka, J.: Štúdium procesu dekarbonizácie magnezitu. *Rudy* 25, 1977, 243.
- Hocmanová, I., Turčániová, Ľ. & Tkáčová, K.: Predúprava suroviny pre komplexnú technológiu spracovania menej hodnotných magnezitov a soli IV. - Starnutie a reaktivácia termicky a mechanicky predupraveného magnezitu. *Rudy* 29, 1981, 226.
- Hocmanová, I., Turčániová, Ľ., Tkáčová, K.: Štúdium podmienok termického rozkladu magnezitovej vsádzky pre odsírovanie spalín z tepelných veľkoelektrární. *Rudy* 35, 1987, 68.
- Kähler, F.: Elektronenmikroskopische Untersuchung des Sintervorgangs von Magnesiumoxid. *Radex Rundschau*, 4, 1947, 50.
- Kolektív autorov: Chemický kombinát na báze magnezitu a soli. *TEŠ-GR Slovkémia Bratislava 1977*.
- Kuffa, T.: Štúdium aktívnosti surovín upravených pre chemické spracovanie VS. *HF VŠT Košice 1974*.
- Plešingerová, B., Tkáčová, K. & Turčániová, Ľ.: Možnosti odvápnenia vsádzky pre chlorid-karbonátovú technológiu výroby čistého MgO. *Uhlí-Rudy*, 40, 1992, 326.
- Plešingerová, B., Tkáčová, K. & Turčániová, Ľ.: *Transaction of the TU of Košice*, 4, 1994, 79.
- Raschman, P.: Matematické modelovanie procesu lúhovania v chloridových technológiách chemickej úpravy magnezitu. *Kandidátska dizertačná práca, BaÚ SAV Košice, 1992*.
- Raschman, P.: Laboratórna metóda stanovenia reaktivity magnezitových kalcinátov. In: Fečko, P. (ed.): *Nové trendy v úpravníctví II. - Zborník medzinárodnej konferencie, HGF TU Ostrava, 1997, 252-258*.
- Raschman, P.: *Acta Metallurgica Slovaca*, 3, 1997, 635.
- Rosenkranz, F.: *Zeit. Phys. Chem. B*, 1931, 14.
- Tkáčová, K.: Výskum podmienok termickej a mechanickej predúpravy magnezitu pre technológiu chemickej úpravy. *Rudy*, 26, 1978, 147.
- Tkáčová, K., Hocmanová, I. & Turčániová, Ľ.: Predúprava suroviny pre komplexnú technológiu spracovania menej hodnotných magnezitov a soli II. - Netradičné princípy predúpravy magnezitu. *Rudy* 29, 1981, 139.
- Tkáčová, K.: Predúprava suroviny pre komplexnú technológiu spracovania menej hodnotných magnezitov a soli I. - Chemický kombinát na báze magnezitu a soli. *Rudy*, 29, 1981, 78.
- Tkáčová, K., Turčániová, Ľ. & Hocmanová, I.: Predúprava suroviny pre komplexnú technológiu spracovania menej hodnotných magnezitov a soli III. - Vplyv podmienok výpalu a mletia na hydrolytický rozklad chloridu amónneho. *Rudy*, 29, 1981, 19.
- Tkáčová, K., Turčániová, Ľ. & Hocmanová, I.: Predúprava suroviny pre komplexnú technológiu spracovania menej hodnotných magnezitov a soli V. - Vplyv reakčných podmienok na regeneráciu čpavku z vodného roztoku chloridu amónneho. *Rudy*, 29, 1981, 291.
- Tkáčová, K., Turčániová, Ľ. & Hocmanová, I.: Predúprava magnezitu pre chemické spracovanie. *Stavivo*, 63, 1985, 156.
- Tkáčová, K., Hubená, J., Vejvoda, J. & Turčániová, Ľ.: Deje prebiehajúce v absorpčnej suspenzii magnezitovej technológii odsírovania spalín a metódy ich štúdia. *Rudy*, 34, 1986, 349.
- Tkáčová, K., Turčániová, Ľ. & Macejko, G.: Základné aspekty výberu a predúpravy vsádzky pre matnezitovú technológiu odsírovania spalín. *Rudy*, 35, 1987, 18.
- Tkáčová, K., Turčániová, Ľ., Vejvoda, J. & Macejko, G.: Vplyv termickej a dispergačnej predúpravy magnezitu na deje prebiehajúce v absorpčnej suspenzii. *Rudy*, 35, 1987, 291.
- Turčániová, Ľ., Tkáčová, K., Hocmanová, I. & Macejko, G.: Termodispergačná predúprava magnezitu pre technológiu odsírovania spalín. In: *Zborník XV. celoštátnej úpravníckej konferencie, Dom techniky ČSVTS, Ostrava 1985, 33-38*.
- Turčániová, Ľ., Tkáčová, K. & Števllová, N.: Selektívna reakcia SO<sub>2</sub> s MgO vo vodnej suspenzii kaustického magnezitu. *Chemický průmysl*, 38, 1988, 398.
- Turčániová, Ľ., Tkáčová, K. & Svrček, P.: Magnezitové suroviny pre odsírovanie spalín. *Rudy*, 39, 1991, 132.
- Turčániová, Ľ., Tkáčová, K. & Hocmanová, I.: Dekrepitačná úprava menej hodnotných slovenských magnezitov. *Transaction of the TU of Košice*, 3, 1993, 233.
- Vejvoda, J., Tkáčová, K., Hubená, J. & Turčániová, Ľ.: Magnezitové suroviny pro odsírování spalín. *Chemický průmysl*, 38, 1988, 93.