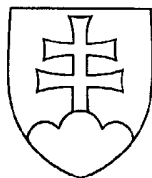


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

- (21) Číslo prihlášky: **1485-96**
(22) Dátum podania prihlášky: **5. 5. 1995**
(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **8. 10. 2001**
Vestník ÚPV SR č.: **10/2001**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **245 150, 420 924**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **17. 5. 1994, 12. 4. 1995**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **US, US**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **7. 5. 1997**
Vestník ÚPV SR č.: **05/1997**
(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **3. 9. 2001**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/CA95/00273**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO95/31401**

(11) Číslo dokumentu:

282 092

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷ :

C01F 5/34
C25C 3/04

(73) Majiteľ: **NORANDA METTALURGY Inc., Toronto, Ontario, CA;**

(72) Pôvodca: **Peacey John G., Lancaster, Ontario, CA;**
Kennedy Mark W., Porcupine, Ontario, CA;
Walker Thomas P., Roxboro, Quebec, CA;

(74) Zástupca: **Knopp Juraj, Ing., CSc., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob prípravy elektrolytu obohateného bezvodým chloridom horečnatým a spôsob výroby kovového horčíka**

(57) Anotácia:

Spôsob na výrobu taveniny bezvodého chloridu horečnatého alebo elektrolytu, obsahujúcich veľmi malé množstvá MgO, bežne menej ako 0,2 % hmotnostných MgO, priamo z pridávaného hydrátu chloridu horečnatého zahŕňa nasledujúce kroky: (a) dávkovanie hydrátu chloridu horečnatého do pece obsahujúcej roztavený elektrolyt z magnéziového elektrolyzéra kvôli príprave taveniny, pričom teplota v peci sa udržiava medzi 450 až 650 °C; (b) súčasné vstrekovanie plynu obsahujúceho bezvodý chlorovodík do taveniny v množstve menšom, ako je stechiometrická požiadavka 2 móly HCl na mól chloridu horečnatého vyrobeného z hydrátu chloridu horečnatého a miešanie taveniny tak, aby sa rozptýlil vstrekaný plyn a udržiaval všetok oxid horečnatý v suspenzii v tavenine s cieľom dehydrovať chlorid horečnatý a reagoval s oxidom horečnatým tak, že tavenina obsahuje nie viac ako 0,2 % MgO, počítané na 100 % chloridu horečnatého, aby vznikla tavenina obsahujúca upravený bezvodý chlorid horečnatý.

SK 282092 B6

Oblasť techniky

Prezentovaný vynález sa týka vhodného spôsobu výroby taveniny obsahujúcej bezvodý chlorid horečnatý ako východiskový materiál na získanie kovového horčička elektrolyzou, ktorý zahŕňa použitie hydrátu chloridu horečnatého namiesto bežne používaného bezvodého chloridu horečnatého.

Kľúčovým krokom vo výrobe kovového horčička elektrolyzou chloridu horečnatého je príprava bezvodého chloridu horečnatého ako východiskového materiálu na výrobu kovového horčička. Na komerčnú výrobu bezvodého chloridu horečnatého sa v súčasnosti používa viacero spôsobov. Najstarším je spôsob podľa fy IG Farben, kde brikety MgO a koks reagujú s chlóróm v elektricky zahrievanej vertikálnej šachtovej peci, aby sa vyrobil roztavený chlorid horečnatý pri asi 800 °C. Hlavné nevýhody tohto spôsobu sú: jeho nízka produktivita (< 30 ton za deň roztaveného MgCl₂ z jednej pece), periodické odstávky potrebné na odstránenie nezreagovaných zvyškov z dna, vysoká spotreba chlóróm a prítomnosť chlórovaných uhlíkovodíkov vo výfukových plynoch.

US P 4,269,816 navrhuje spôsob chlorácie v šachtovej peci produkujúcej roztavený bezvodý MgCl₂ priamo z kusov magnezitovej rudy, ktorý využíva CO ako redukčné činidlo. Výhodou tohto spôsobu je, že eliminuje kalcináciu magnezitu na MgO a briketovanie MgO/koks, ale vyžaduje dodávky veľmi čistého magnezitu na výrobu kovového horčička dobrej kvality, a pritom rieši pretrvávajúce nevýhody chlorátora fy IG Farben, ako je nízka produktivita a emisie chlórovaných uhlíkovodíkov.

Firma Norsk Hydro vyvinula spôsob na výrobu kryštálikov bezvodého MgCl₂ z koncentrovanej soľanky MgCl₂. Tento spôsob je opísaný v US P 3,742,199 a spočíva v nasledujúcich krokoch: a) odparenie soľanky MgCl₂ na koncentráciu až 55 % MgCl₂, b) kryštalizácia koncentrovanej soľanky MgCl₂ na vytvorenie kryštálikov MgCl₂ · 4 - 6 H₂O vhodnej veľkosti na spracovanie vo fluidnej vrstve, c) dehydratácia vo fluidnej vrstve s bezvodým plynným HCl pri asi 300 °C tak, aby sa získal bezvodý práškový MgCl₂ obsahujúci menej než 0,2 % hmotnostných tak MgO, ako aj H₂O. Tento spôsob je komerčne prevádzkovaný, ale vyžaduje recirkuláciu veľkých množstiev plynného HCl, napríklad až 50-násobok stechiometrického množstva požadovaného na dehydratáciu, a tým je veľmi zložitý a kapitálovo náročný.

US P 3,953,574 opisuje spôsob výroby roztaveného MgCl₂ reakciou sprejovo sušeného práškového MgCl₂ obsahujúceho asi po 5 % hmotnostných MgO a vody, s pevným uhlíkatým redukčným činidlom a plynným chlóróm pri teplote 800 °C. Tento spôsob prebieha v dvoch v sérii zapojených pravouhlých peciach vyhrievaných elektricky pomocou grafitových elektród inštalovaných v stenách pece. Sprejovo sušený MgCl₂ sa privádza s pevným uhlíkatým redukčným činidlom do prvej pece a plynný chlóróm prebubláva cez obe pece s použitím grafitových prírodných rúrok tak, aby došlo v prírodných rúrkach k reakcii s MgO a H₂O na MgCl₂ a H₂O. Finálna tavenina MgCl₂ obsahuje menej než 0,5 % hmotnostných MgO. Ukázalo sa ale, že v snahe získať dostatočne vysokú účinnosť využitia chlóróm je nevyhnutné pridať chlorid železnatý do taveniny, buď pridaním kovového železa alebo oxidu do chloračnej pece, alebo výhodnejšie, pridať roztok chloridu železnatého k soľanke MgCl₂ pred sprejovým sušením. Bez takýchto prídavkov železa sa dosahuje účinnosť chlóróm menšia ako 40 %, čo je príliš málo na realizáciu v komerčnej prevádzke. Ale použitie železa má niekoľko nevýhod, najmä že 0,5

% hladina zvyškového železa v tavenine MgCl₂ rozkladá sa v elektrolyzére na kovové železo, ktoré sa hromadí ako kal a spôsobuje straty v operačnej účinnosti elektrolyzéra. Rovnako aj časť pridaného železa vyprchá, čo spôsobuje nárast emisných problémov. Hladina zvyškového železa v produkte MgCl₂ podľa spomenutého spôsobu je príliš vysoká na použitie v moderných vzduchotesne uzavretých elektrolyzéroch, a preto bipolárna predelektrolytická operácia musí byť, v snahe použiť takéto MgCl₂ ako vstup do takýchto elektrolyzéroch (US P 4,510,029), vedená tak, aby sa znížila hladina železa na menej než 0,1 %.

V US P 4,981,674 je opísaný spôsob prípravy bezvodého MgCl₂. Tento spôsob zahŕňa tieto kroky: pridávanie sprejovo sušeného práškového MgCl₂, magnezitu alebo práškového oxidu horečnatého do roztaveného MgCl₂ v peci pri teplote 750 až 850 °C a pridávanie plynného redukčného činidla, ako je chlóróm a oxid uhoľnatý cez rozptyľovač plynu umiestnený v roztavenej MgCl₂ - vsádzke, aby sa zabezpečilo vytváranie jemných plynových bublín, ktoré zreagujú s MgO vo vsádzke, a tým znížia jeho hladinu na menej ako 0,1 %.

Austrálsky patent 120,535 odporúča plniť hydrát chloridu horečnatého do oddelenej komory s roztaveným elektrolytom, obsahujúcim 10 - 55 % hmotnostných MgCl₂ pri teplote presahujúcej teplotu normálneho elektrolyzéra 725 - 750 °C, a to výhodne pri teplote 800 - 850 °C, aby sa rozložil zásaditý chlorid horečnatý a vzrástla koncentrácia MgCl₂ na hodnotu až do 50 % hmotnostných MgCl₂ v oddelenej komore. Oxid horečnatý, ktorý vzniká pri tomto spôsobe môže byť čiastočne zreagovaný pridaním chloračného činidla, ako je plynný chlorovodík alebo uhlík a chlóróm, do tejto komory. Elektrolyt obohatený o MgCl₂ sa periodicky prenáša vsádzkovo do susednej elektrolytickej komory. Rovnako aj kal obsahujúci MgO, ktorý vzniká v komore, sa musí periodicky odstraňovať kalovým čerpadlom. Spôsob opísaný v tomto patente sa vykonáva pri teplotách vyšších ako 750 °C. Pri takých vysokých teplotách väčšina privádzaného hydrátu MgCl₂ je hydrolyzovaná na MgO. Ak sa používa plynný chlorovodík ako chloračné činidlo, sú potrebné pri takých vysokých teplotách veľké množstvá plynu, aby sa znížila hladina MgO v elektrolyte na úroveň primerane nízku pre moderné vzduchotesne uzavreté elektrolyzéry. Množstvo suchého HCl, ktoré je potrebné v takom množstve aby v privádzanom hydráte MgCl₂ pripadali 2 móly HCl na jeden mól MgCl₂, sa získava z chlóróm produkovaného elektrolyzou chloridu horečnatého. Potom plynný HCl musí byť recyklovaný v zložitom sušiacom systéme, ako je opísané v US P 3,779,870. Zavedenie a prevádzkovanie takéhoto systému je veľmi drahé. Tento spôsob nie je tiež aplikovateľný v moderných vzduchotesne uzavretých magnéziových elektrolyzéroch, keďže neznižuje hladinu MgO v elektrolyte obohatenom o MgCl₂ na hladinu primerane nízku, ktorá zvyčajne musí byť menšia alebo sa rovná 0,1 % MgO na 100 % privádzaného MgCl₂, aby sa zabezpečila ekonomická efektívnosť činnosti elektrolyzéra. Tiež odstránenie kalu obsahujúceho MgO z elektrolytu je nepríjemný a neefektívny pracovný postup.

Japonský patent 32-9052 opisuje dávkovanie hydrátu chloridu horečnatého k elektrolytu obsahujúcemu chlorid horečnatý (25 % MgCl₂), zatiaľ čo sa zavádza suchý HCl plynný pri teplote 750 °C. Bez suchého plynného HCl, zreaguje 22 % zavedeného MgCl₂ s vlhkosťou vo vstupnom materiáli a tvorí sa MgO. V uvádzaných príkladoch sa konštatuje, že tvorbe MgO sa temer úplne zabráni, keď vstrekaný HCl v množstvách ekvivalentných alebo mierne vyšších než 2 móly HCl na 1 mól MgCl₂ v privádzanom hydráte MgCl₂ sa vytvorí z chlóróm pri následnej elektrolyze

vznikajúceho $MgCl_2$. Ale následná elektrolyza $MgCl_2$ - elektrolytov má hladiny spotreby uhlíka v oblasti 13 až 15 kg uhlíka na tonu vyprodukovaného kovového horčička. To je 20- až 30-krát viac ako maximálne prípustná spotreba uhlíka v moderných nepriedušných magnéziových elektrolyzéroch. Preto hoci patent konštatuje, že v podstate v elektrolyte nie je MgO , spotreba uhlíka predpokladá na druhej strane, že je tam vysoká hladina MgO . To je veľmi pravdepodobné, keďže MgO sa spravidla usadzuje ako kal, keď sa elektrolyt účinne nemieša, čo možno očakávať, ak by plyn HCl len prebublával, ako to vidno na obrázku 2 v japonskom patente. Zostávajúci MgO kal je ešte kvapalný pri $750\text{ }^\circ\text{C}$ a môže byť preto ľahko znovu suspendovaný cirkuláciou elektrolytu. Takže spôsob opísaný v tomto patente nie je schopný získať $MgCl_2$ - elektrolyt obsahujúci menej ako 0,1 % MgO .

Moderné magnéziové elektrolyzéry, také ako Norsk Hydro monopolárny článok (US P 4,308,116) a Alcan multipolárny článok (US P 4,560,449), sú odborné nazývané „vzduchotesne uzavreté“ články (elektrolyzéry), keďže sú veľmi tesne uzavreté, aby sa zabránilo vnikaniu vlhkého vzduchu. Tieto tzv. vzduchotesne uzavreté články (elektrolyzéry) sú určené na to, aby pracovali niekoľko rokov bez zastavenia činnosti. Teda uhlíkové anódy nemôžu byť vymenené a kal nemôže byť odstránený z článku bez odstavenia elektrolyzéra. Keďže znovu postavenie vzduchotesne uzavretých článkov je veľmi drahé, je podmienkou, že východiskový vstupný materiál do článku, najmä bezvodý chlorid horečnatý, musí obsahovať veľmi malé množstvo MgO , výhodne menej ako 0,1 % hmotn. To je určené skutočnosťou, že MgO prítomné vo vstupnom materiáli alebo vytvorené v článku vstupom vlhkého vzduchu bude buď reagovať s uhlíkovými anódami a spotrebúvať uhlík alebo tvoriť kal obsahujúci MgO .

Komerčné $MgCl_2$ elektrolyzéry bežne pracujú s hladinou $MgCl_2$ v roztavenom elektrolyte v rozsahu 10 až 20 % $MgCl_2$, so zvyškom elektrolytu obsahujúceho zmes $NaCl$, $CaCl_2$ a KCl v rôznych pomeroch závisiacich od čistoty privádzaného $MgCl_2$. Typické zloženie elektrolytu je asi 60 % $NaCl$, 20 % $CaCl_2$, 0,5 % KCl a 15 až 20 % $MgCl_2$.

Spotreba uhlíka vedie k nárastu vzdialenosti medzi anódou a katódou, čo vyžaduje zvýšenie požadovaného pracovného napätia článku, a to pôsobí vzrast spotreby prúdu na jednotku produkovaného horčička. Dôsledkom toho je, že článok musí byť uzavretý, keď jeho spotreba prúdu na jednotku horčička stane sa príliš vysokou pre kontinuálnu ekonomickú činnosť, alebo keď tepelná rovnováha v článku nemôže byť ďalej zabezpečená. Akýkoľvek kal vytvorený vo vzduchotesne uzavretom elektrolyzéri sadá a prípadne tvorí na dne článku hmotu podobnú betónu. Ak je tvorba kalu nadmerná, vedie to k prerušeniu toku elektrolytu v článku, čo je dostačujúce na jeho odstavenie. Z hľadiska predchádzajúceho je teda zrejmé, že hydrát chloridu horečnatého nie je pridaný k „vzduchotesne uzavretému“ článku, pretože vlhkosť reaguje tak s chloridom horečnatým alebo s kovovým horčičkom za tvorby MgO , ako aj priamo s uhlíkovou anódou a spotrebúva ju. To je potvrdené článkom od Dow Chemicals v Encyklopédii Kirk-Othmerovej, zväzok 14, s. 570 až 615, kde sa uvádza, že adícia práškového hydrátu chloridu horečnatého obsahujúceho 1,5 až 2,0 mólov H_2O na mól $MgCl_2$ priamo v špeciálne konštruovanom elektrolyzéri vedie k tvorbe MgO vytvárajúceho kal, ktorý sa denne musí odstraňovať ručne z článku, aby sa zabránilo stálemu nárastu a následnej interferencii s článkom pracujúcim účinne. Časť vlhkosti pridanej so vstupnou surovinou tiež reaguje s uhlíkovými anódami, čo vedie k veľmi vysokej spotrebe uhlíka, asi 0,1 t uhlíka na 1 t vyrobeného hor-

čička. Aby sa zabránilo prerušeniu práce v elektrolyzéri v dôsledku vysokej spotreby uhlíka, Dowov elektrolyzér je vybavený opotrebovateľnými sa uhlíkovými elektródami, ktoré sa periodicky posúvajú nižšie do článku, aby sa udržala rovnaká vzdialenosť medzi anódou a katódou. Vysoká spotreba uhlíkovej anódy v Dowovom článku tvorí najväčšiu časť nákladov a to značí, že Dowov článok nemôže mať malú vzdialenosť medzi anódou a katódou. Preto je nevyhnutná vysoká spotreba prúdu, nad 15 000 kWh/t kovového Mg v porovnaní k len asi 10 000 kWh/t Mg pre moderné vzduchotesne uzavreté články. Ďalej odpadový plyn z Dowovho článku je zriedený plyným chlór (menej než 30 % Cl_2) kontaminovaný vysokými množstvami H_2O , HCl , CO , CO_2 , H_2 a N_2 , ktorý nemôže byť použitý na znovuzískanie plyného chlóru na recykláciu alebo predaj, ak je to potrebné. Moderné vzduchotesne uzavreté články produkujú prúd koncentrovaného plyného chlóru obsahujúceho viac ako 95 % Cl_2 .

Preto je veľmi potrebné vyvinúť jednoduchý spôsob na výrobu kovového horčička z bezvodého $MgCl_2$ vo vzduchotesne uzavretých článkoch, ktorý by znížil na minimum spotrebu uhlíkovej anódy a významne znížil produkciu kalu v článku. Taký spôsob by bol určite veľmi výhodný, ak by v súčasnosti používaný bezvodý chlorid horečnatý mohol byť nahradený hydrátom chloridu horečnatého ako východiskovým materiálom, čo by významne znížilo ťažkosti pri výrobe. Predchádzajúce pokusy dávkovať hydrát $MgCl_2$ do elektrolyzéra, ako je opísané v austrálskom patente 120,535 a japonskom patente 32-9052, používajú teploty $750\text{ }^\circ\text{C}$ alebo vyššie, neprodujú $MgCl_2$ - elektrolyt s veľmi malým množstvom potrebného MgO a neeliminujú nežiaducu tvorbu kalu. Tiež je veľmi dôležité znížiť potrebu HCl na významne menšiu než 2 móly HCl na mól $MgCl_2$ produkovaného z hydrátu chloridu horečnatého, ktorý by mohol byť produkovaný z plyného chlóru z elektrolyzéra tak, aby drahé sušenie a recirkulovanie plyného HCl nemuselo byť použité.

Podstata vynálezu

V zhode s prezentovaným vynálezom je tu ponúknutý spôsob na výrobu elektrolytu ako taveniny obsahujúcej bezvodý chlorid horečnatý, obsahujúci veľmi malé množstvo MgO , bežne menej ako 0,2 % hmotn. MgO , priamo z pridávaného hydrátu chloridu horečnatého. Spôsob pozostáva z nasledujúcich krokov:

- dávkovanie hydrátu chloridu horečnatého do pece obsahujúcej roztavený elektrolyt z magnéziového elektrolyzéra, aby sa vyrobila tavenina, pričom teplota v peci sa udržiava medzi 450 až $650\text{ }^\circ\text{C}$;
- súčasné vstrekovanie plynu obsahujúceho bezvodý chlorovodík do taveniny v množstve menšom, ako je stechiometrická požiadavka 2 móly HCl na mól chloridu horečnatého vyrobeného z hydrátu chloridu horečnatého a miešanie taveniny tak, aby sa rozptýlil vstrekaný plyn a udržiaval všetok oxid horečnatý v suspenzii v tavenine kvôli dehydratácii chloridu horečnatého a reakcii s oxidom horečnatým tak, že tavenina obsahuje nie viac ako 0,2 % MgO , počítané na 100 % chloridu horečnatého, aby vznikla tavenina obsahujúca upravený bezvodý chlorid horečnatý.

Ďalej prezentovaný vynález ponúka spôsob na výrobu kovového horčička elektrolyzou, ktorý pozostáva z krokov:

- dávkovanie hydrátu chloridu horečnatého do zvláštnej pece obsahujúcej roztavený elektrolyt z magnéziového elektrolyzéra, aby sa vyrobila tavenina, pričom teplota v

peci je udržiavaná medzi 450 až 650 °C, kým hladina chloridu horečnatého v tavenine nedosiahne 15 až 60 % hmotnostných;

b) súčasné vstrekovanie plynu obsahujúceho bezvodý chlorovodík do pece v množstve menšom ako je stechiometrická požiadavka 2 mólov HCl na mól chloridu horečnatého vyrobeného z hydrátu chloridu horečnatého a miešanie taveniny, aby sa rozptýlil vstrekaný plyn a všetok MgO sa udržal v suspenzii v tavenine, aby sa dehydroval pridávaný chlorid horečnatý a znížila sa hladina oxidu horečnatého prítomného v tavenine na menej ako 0,2 %, počítané na 100 % chloridu horečnatého;

c) čerpanie taveniny obsahujúcej chlorid horečnatý do spoň jedného magnéziového elektrolyzéra; a

d) znovuzískanie kovového horčička elektrolyzou.

Roztavený elektrolyt je recirkulovaný z elektrolyzéra do pece, aby sa kontrolovala koncentrácia $MgCl_2$ v elektrolyte.

Ďalším aspektom prezentovaného vynálezu je, že ponúka spôsob na výrobu kovového horčička elektrolyzou priamo z dávkovaného hydrátu chloridu horečnatého. Tento spôsob zahŕňa nasledujúce kroky:

a) plnenie hydrátu chloridu horečnatého do oddelenia magnéziového elektrolyzéra obsahujúceho roztavený elektrolyt, aby sa získala tavenina, pričom teplota v elektrolyzéri je udržiavaná medzi 450 až 650 °C;

b) súčasné vstrekovanie plynu obsahujúceho bezvodý chlorovodík pomocou rozptyľovacieho zariadenia v množstve pod stechiometrickou požiadavkou 2 mólov HCl na mól chloridu horečnatého produkovaného z hydrátu chloridu horečnatého tak, aby sa dehydroval privádzaný chlorid horečnatý a udržal sa všetok oxid horečnatý v suspenzii v tavenine, kvôli zníženiu hladiny prítomného oxidu horečnatého v elektrolyte na menej ako 0,2 %, počítané na 100 % chloridu horečnatého, pričom pôsobenie rozptyľovacieho zariadenia je dostatočné na zabezpečenie prenosu taveniny do elektrolyzéra;

c) znovuzískanie kovového horčička elektrolyzou.

d) Pri spomínaných spôsoboch je výhodné, keď hladina oxidu horečnatého v tavenine je 0,1 % alebo menej, počítané na 100 % chloridu horečnatého.

Predmetom prezentovaného vynálezu je poskytnúť nový spôsob na výrobu taveniny obsahujúcej bezvodý chlorid horečnatý alebo elektrolytu, ktorý obsahuje menej ako 0,2 % hmotnostných MgO, prednostne 0,1 % alebo menej, priamo z pridávaného hydrátu chloridu horečnatého. Spôsob prebieha pri teplotách od 450 do 650 °C, vyžaduje menej, ako je stechiometrické množstvo 2 mólov suchého plynného chlorovodíka z dostupného chlóru z elektrolyzéra na mól chloridu horečnatého produkovaného z hydrátu chloridu horečnatého a produkuje elektrolyt obohatený $MgCl_2$ vhodný pre moderné nepriedušne uzavreté elektrolyzéry, obsahujúci menej ako 0,2 % MgO, výhodne 0,1 % alebo menej, na 100 % $MgCl_2$ ako ekvivalentný základ, čím je eliminovaná akákoľvek tvorba kalu alebo nutnosť jeho odstraňovania. Privádzaný hydrát chloridu horečnatého, ktorý sa používa v spôsobe podľa vynálezu, môže obsahovať až 2,5 mólov H_2O na mól $MgCl_2$. Ale pri komerčnej prevádzke je výhodná koncentrácia 1,0 až 2,0 mólov vody na mól $MgCl_2$. Rovnako je možné používať sprejovo sušený chlorid horečnatý s obsahom približne 5 % hmotnostných H_2O a 5 % hmotnostných MgO.

Bolo zistené, že pridávaním hydrátu chloridu horečnatého priamo do taveniny chloridu obsahujúcej 15 až 60 % $MgCl_2$ pri teplote v rozsahu 450 až 650 °C, v závislosti od teploty topenia taveniny, skutočne môže byť eliminovaná tvorba MgO pridávaním plynu obsahujúceho bezvodý chlo-

rovodík kvôli regulácii parciálneho tlaku HCl : H_2O v predpísanom rozsahu. Ďalej sa zistilo, že akýkoľvek MgO nachádzajúci sa v pridávanom hydráte $MgCl_2$ alebo už prítomný v tavenine ako dôsledok iných reakcií, rýchle reaguje s plynom obsahujúcim HCl, čo má za následok významné zníženie koncentrácie na menej než 0,2 % hmotn. MgO.

Prezentovaný vynález môže byť vykonávaný buď ako :

1. plnenie hydrátu $MgCl_2$ do separátnej pece obsahujúcej roztavený elektrolyt z elektrolyzéra, teplota v peci sa udržiava medzi 450 až 650 °C, aby sa pripravila tavenina, do ktorej je vstrekaný plyn obsahujúci bezvodý chlorovodík v množstve pod stechiometrickou požiadavkou 2 mólov HCl na mól chloridu horečnatého produkovaného z hydrátu chloridu horečnatého, pomocou rozptyľovacieho zariadenia, ako je napr. opísané v US P 4,981,674, ktorý je tu zahrnutý v odkazoch, aby sa získala tavenina obohatená bezvodým $MgCl_2$ obsahujúca menej ako 0,2 % MgO hmotnostných, ktorá je necirkulovaná späť do elektrolyzéra. Niekoľko elektrolyzérov môžu byť pripojené ku každej dehydratačnej peci. Podobne každá dehydratačná pec môže obsahovať niekoľko rozptyľovacích zariadení;

alebo ako:

2. plnenie hydrátu $MgCl_2$ priamo do špeciálne konštruovaného oddelenia magnéziového elektrolyzéra obsahujúceho elektrolyt z elektrolyzéra, v ktorej je udržiavaná teplota 450 až 650 °C a do ktorej je privádzaný plyn obsahujúci bezvodý chlorovodík v množstve pod stechiometrickou požiadavkou 2 mólov HCl na mól chloridu horečnatého produkovaného z hydrátu chloridu horečnatého, používajúc plynové rozptyľovacie zariadenie, ako bolo opísané. Navyše, rozptyľovacie zariadenie disperguje vstrekanú plynovú zmes tiež čerpá taveninu do reakčnej pece a čerpá taveninu obohatenú s $MgCl_2$ do hlavnej časti elektrolyzéra.

Spôsob podľa vynálezu sa neobmedzuje len na pridávanie bezvodého plynného chlorovodíka cez opísané rozptyľovacie zariadenie plynu. Časť plynného chlorovodíka môže byť tiež zavedená cez jednoduché kropiace zariadenia, pórovité uzávery alebo iné dobre známe zariadenia na vstrekovanie plynov do kvapalín. Musí však byť dosiahnuté účinné miešanie, ktoré zabezpečí, že všetok MgO, ktorý môže byť prítomný v tavenine, sa neusadí na dne a nebude tvoriť kal. Výhodné je keď plynný chlorovodík je rozptýlený do taveniny, aby sa udržal požadovaný parciálny tlak HCl : H_2O vnútri. V závislosti od koncentrácie $MgCl_2$ v tavenine je výhodný pomer parciálnych tlakov HCl : H_2O v rozsahu od 0,5 do 1,5.

Namiesto použitia plynu obsahujúceho bezvodý chlorovodík ako chloračné činidlo, je možné tiež vstrekovat' plynný vodík alebo plyn obsahujúci vodík, ako metán, propán, amoniak a pod., a plynný chlorovodík do média oddelene. Vodík a chlór potom reagujú, keď odchádzajú z rozptyľovacieho zariadenia, a vytvárajú bezvodý chlorovodík v tavenine. Výhoda tvorenia chlorovodíka v stave zrodu (in situ) je, že sa eliminujú náklady na pec na separátnu tvorbu plynného chlorovodíka a exotermická reakcia na tvorbu plynného chlorovodíka znižuje potrebu tepla potrebného na vykonávanie tohto spôsobu.

Na základe v súčasnosti dostupných experimentálnych údajov náklady na výrobu kovového horčička spôsobom podľa vynálezu sú značne nižšie v porovnaní s inými spôsobmi používanými v priemysle.

Prehľad obrázkov na výkresoch

Obrázok na priloženom výkrese predstavuje taviaci chlorinátorový reaktor podľa prezentovaného vynálezu použitý pri laboratórnych skúškach.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Nasledujúce príklady uskutočnenia spôsobu podľa vynálezu sú poskytnuté na ilustráciu vynálezu bez obmedzovania jeho rozsahu. Všetky uvádzané percentá sú hmotnostné.

Príklad 1

MgCl₂ · 6 H₂O prášok je kontinuálne dávkovaný rýchlosťou asi 20 g/min. do taveniny obsahujúcej chlorid horčnatý s počiatkovou hmotnosťou = 3,0 až 3,5 kg. Výsledky šaržových testov pri rôznej rýchlosti toku plynného HCl sú zhrnuté v tabuľke 1.

TABUĽKA 1: Efekt prietokovej rýchlosti HCl na tvorbu MgO

Čas (min.)	Prítoková rýchlosť HCl (l/min)								
	1 (0,15)			2 (0,30)			10 (0,75)		
	% v tavenine MgCl ₂	% H ₂ O ¹ MgO	reagujúce	% v tavenine MgCl ₂	% H ₂ O ¹ MgO	reagujúce	% v tavenine MgCl ₂	% H ₂ O ¹ MgO	reagujúce
0	19,3	0,29	4,7	18,9	0,28	0	18,0	0,41	0
60	32,0	21,2		30,2	0,19	0	32,6	0,02	0
90	-	-	7,7	34,7	0,35	2,5	34,9	0,02	1,2
120	44,5	5,14	7,7	41,5	0,99		43,0	0,23	
240	52,4	7,46		53,6	4,07		52,3	1,06	

1 Stanovené % H₂O v pridávanom MgCl₂ · 6 H₂O reagujúce za tvorby MgO cestou reakcie MgCl₂ + H₂O → MgO + H₂O v príslušnom časovom intervale (napr. 0 až 60 min.)

2 Pomer HCl : H₂O

Testy sú robené pri teplote 620 °C používajúc počiatkové zloženie taveniny približne: 18 % MgCl₂, 53 % NaCl, 23 % CaCl₂, 6 % KCl a MgCl₂ · 6H₂O, ktoré je kontinuálne dávkované rýchlosťou asi 20 g/min. do taveniny. Počiatková tavenina tiež obsahuje 0,2 až 0,4 % MgO. Vzorky taveniny sú odoberané počas testov. Po asi 4 hod. činnosti boli skúšky zastavené. Konečné typické zloženie taveniny je asi 53 % MgCl₂, 30 % NaCl, 15 % CaCl₂, 3 % KCl. Výsledky testov ukazujú, že pri prietokovej rýchlosti plynného HCl 2 l/min. a pomere HCl : H₂O = 0,15, obsah MgO v tavenine stále vzrastá počas testu až na konečnú úroveň asi 7,5 % MgO. Výpočty ukazujú, že 5 až 8 % H₂O vo vstupnom materiáli reaguje a tvorí sa MgO. Pri prietokovej rýchlosti plynného chlorovodíka 5 l/min a pomere HCl : H₂O = 0,375 sa netvorí žiadny MgO v tavenine počas prvých 60 až 90 min. testu, alebo kým hladina MgCl₂ v tavenine nevzrastie až na asi 30 až 35 % MgCl₂. Nad 35 % MgCl₂ v tavenine významne vzrastajú hladiny MgO vytvoreného v tavenine. Pri prietokovej rýchlosti plynného chlorovodíka 10 l/min, pomere HCl : H₂O = 0,75, počiatková hladina MgO v tavenine (0,41 % MgO) je rýchlo znížená na veľmi nízke hladiny (0,02 % MgO) a hladina MgO v tavenine nevzrastie nad túto nízku hladinu, kým hladina MgCl₂ v tavenine nedosiahne 35 % MgCl₂. Dokonca potom len 1 až 2 % H₂O obsiahnutej vo vstupoch reaguje a vytvorí MgO. Tento test ukazuje, že použitie plynného chlorovodíka vstrekaného do taveniny obsahujúcej MgCl₂ nielen zabráni reakcii H₂O obsiahnutej v pridávanom materiáli - hydráte MgCl₂,

aby sa vytvoril MgO, ale tiež, že za určitých podmienok môže reagovať akýkoľvek MgO nachádzajúci sa v tavenine a klesne na extrémne nízke hladiny (< 0,02 % MgO pri 25 % MgCl₂ v elektrolyte).

Tabuľka 2 ukazuje, že spôsob môže tiež prebiehať pri oveľa vyšších koncentráciách MgCl₂, v rozmedzí 40 až 60 % MgCl₂, a pri teplotách nízkych, ako je 500 °C alebo nižších, bez vzniku významných hladín MgO vo fáze tavenia. Tiež požadovaný mólový pomer HCl plynného k H₂O vo vstupnom materiáli obsahujúcom MgCl₂, aby sa zabránilo tvorbe MgO, je ešte stále nízky, v rozmedzí 0,4 až 2,0 v závislosti od teploty tavenia a jej zloženia.

TABUĽKA 2

Čas (min.)	% MgCl ₂ v tavenine	% MgO v tavenine	% H ₂ O reagujúce
0	41,3 ¹	0,18	0,9
15	43,2	0,25	2,7
30	45,8	0,45	1,2
45	47,6	0,53	1,2
60	50,1	0,61	2,3
90	53,2	0,90	2,6
120	56,0 ²	1,20	

1 Počiatková tavenina: 37,6 Teplota = 500 °C

% NaCl; 19,0 % CaCl₂; 4,0

% KCl, zvyšok MgCl₂

2 Konečná tavenina: pomer

28,1 % NaCl; 16,0 % CaCl₂; HCl : H₂O = 0,75

zvyšok MgCl₂

Pozoruhodné je tiež zistenie, že reakcia plynného HCl s MgO už prítomným v tavenine MgCl₂ je veľmi rýchla, dokonca aj pri teplotách takých nízkych ako je 500 °C.

Z tabuľky 3 vidieť, že MgO prítomné v tavenine obsahujúcej 56 % MgCl₂ je rýchlo zreagovaný dole až na 0,02 % za menej ako 45 min., pri teplote 500 °C. Táto reakcia je oveľa rýchlejšia ako reakcia MgO v taveninách obsahujúcich MgCl₂ s uhlíkatými reakčnými činidlami a plynným chlóróm, ktorá neprebíha v komerčne prevádzkovo akceptovateľných rýchlostiach pri teplote pod asi 730 °C.

TABUĽKA 3: Porovnanie reakcie MgO s plynným HCl s CO + Cl₂

Reakčné činidlo	HCl		CO + Cl ₂	
	500	730	770	820
Čas (hod.)	0,75	0,75	0,75	0,75
Počiatkové MgO	1,20	8,33	1,59	4,28
Konečné MgO	0,02	7,93	0,30	0,42
Móly MgO zreagované	1,63	0,55	1,74	5,49
Móly HCl vstreknuté	20,2	-	-	-
Móly Cl ₂ vstreknuté	-	6,0	6,0	13,5
Móly CO vstreknuté	-	6,2	6,2	13,7
Účinnosť HCl (%)	16,4	-	-	-
Účinnosť Cl ₂ (%)	-	9,2	29,0	40,7
Celková reakčná rýchlosť MgO (mol/l/h)	0,62	0,21	0,66	0,90

Efekt vstreknutého plynného HCl do elektrolytu obsahujúceho MgCl₂ bez miešania alebo rozptýlenia je znázornený v tabuľke 4. Bez miešania alebo rozptýlenia je účinnosť plynného HCl menšia než 40 % a priemerná rýchlosť reakcie je len asi 2,5 mólov MgO/hod. Teda bez miešania alebo rozptýlenia MgO častice sadajú na dno ako kal, takže hoci vzorky taveniny majú nízky obsah MgO (0,1 - 0,5 % MgO hmotnostných), v skutočnosti je v reaktore prítomného oveľa viac MgO, ktorý by prípadne mohol narastať a musel by byť odstránený ako kal. Rotujúce uhlíkové rýchlobežné miešadlo poskytuje účinné miešanie na zabezpečenie toho, aby všetky častice MgO boli suspendované. V danom prípade, rotujúce rýchlobežné miešadlo pri 500 otáčkach/min. spôsobí zvýšenie účinnosti plynného HCl až na 90 % práve tak, ako aj významné zvýšenie reakčnej rýchlosti v rozsahu 4,5 až 6,4 mólov MgO/hod.

TABUĽKA 4: Účinnosť rozptýlenia na reakciu MgO s plynným HCl

Teplota topenia °C	650°C		550°C	
	0 otáčok/min.	500 otáčok/min.	0 otáčok/min.	500 otáčok/min.
Počiatkové % MgO v tavenine	22,5	24,7	44,1	48,9
Počiatkové % MgCl ₂ v tavenine	1,02	1,82	2,98	2,72
Konečné % MgO v tavenine	0,40	0,27	0,76	0,67
Čas (min.)	30	25	90	40
Priemerná účinnosť HCl (%)	38,2	96,1	33,8	92,7
Priemerná reakčná rýchlosť (mól MgO/hod.)	2,58	6,42	2,27	4,68

Nasledujúce príklady ilustrujú potrebu pracovných teplôt dobre pod 750 °C, aby sa zabránilo zložitému sušeniu plynného chlorovodíka a recirkulácii do chloračnej pece, keď sa pracuje pri hladinách MgCl₂ v obohatenom elektrolyte nad 25 % MgCl₂.

Príklad 2

Dihydrát chloridu horečnatého obsahujúci 1 % MgO je dávkaný do chloračnej pece. Počiatočná hladina MgCl₂ v elektrolyte je asi 20 %, ktorá je podobná tej v elektrolyzéri. Dihydrát chloridu horečnatého je dávkaný do chloračnej pece konštantnou rýchlosťou 31,6 kg/min. počas 30 min. a suchý plynný HCl je vstrekovaný takou rýchlosťou, aby sa zabránilo alebo obmedzilo na minimum tvorenie MgO v elektrolyte. Po 30 minútach hladina MgCl₂ v elektrolyte stúpne na asi 45 % MgCl₂. Dávkovanie dihydrátu je potom prerušené a suchý plynný HCl je kontinuálne vstrekovaný, ale menšou rýchlosťou ďalších 20 min., aby sa znížila hladina zvyškového MgO v elektrolyte na menej než 0,02 % MgO. Elektrolyt s 45 % MgCl₂ obsahujúci menej ako 0,02 % MgO je potom prenesený do nádoby elektrolyzéra. Požiadavky na suchý plynný HCl na skúšobnú prevádzku pri 550 °C a 750 °C sú porovnané v tabuľke 5.

TABUĽKA 5: Porovnanie požiadaviek na HCl na výrobu elektrolytu so 45 % MgCl₂ pri teplote 550 °C a 750 °C

	Teplota (°C)	
	550	750
MgCl ₂ · 2H ₂ O dávkovacia rýchlosť (kg/min)	31,6	31,6
Rovnovážny pomer HCl : H ₂ O, aby sa netvoril MgO pri koncentrácii 45 % MgCl ₂	0,4	2,3
Prietoková rýchlosť plynného HCl (l/min.), kým sa dávkuje dihydrát	108	620
Prietoková rýchlosť plynného HCl (l/min.) na zníženie hladiny MgO na ≤0,01% MgO	40	40
Celkom plynný HCl použitý (l/min.)	4.040	19.400
Stechiometrické množstvo plynného HCl dostupného z plynného Cl ₂ z elektrolyzéra (l/min)	5.410	5.410
Percento Cl ₂ z elektrolyzéra požadované pre plynný HCl	74,7	358,6

Potom, prevádzkovaním chloračnej pece pri 550 °C môže byť vyrobený elektrolyt so 45 % MgCl₂ obsahujúci menej než 0,1 % MgO, počítané na 100 % MgCl₂, s použitím menšieho množstva plynného HCl než zodpovedá stechiometrickému množstvu. Pri 750 °C reakcia vyžaduje viac než 3-násobok stechiometrického množstva plynného HCl, čo znamená, že vlhký plynný HCl z chloračnej pece musí byť znovu vrátený, ochladený, vysušený a recirkulovaný späť do chloračnej pece.

Opísaný spôsob podľa vynálezu môže tiež byť vykonávaný kontinuálnym spôsobom. Tento spôsob vyžaduje dvojstupňovú chloračnú pec. V prvom stupni hydrát chloridu horečnatého a roztavený elektrolyt z elektrolyzéra s 15 až 20 % MgCl₂ sú kontinuálne pridávané k tavenine, aby sa získal požadovaný elektrolyt obohatený s MgCl₂, v rozsahu 25 až 45% MgCl₂. Suchý plynný HCl môže byť vstrekovaný do prvého stupňa rôznymi dobre známymi prostriedkami, buď prívodnými rúrkami, kropiacimi rúrkami, pórovitými uzávermi alebo rotujúcimi rozptyľovačmi, alebo ich kombináciou. Rezultujúci elektrolyt so 45 % MgCl₂, obsahujúci 0,1 až 0,5 % MgO, potom prechádza kontinuálne do druhého stupňa pece, kde suchý plynný HCl je vstrekovaný cestou rotujúceho rozptyľovacieho zariadenia, aby sa účinne znížila hladina MgO na menej ako 0,1 % MgO, počítané na 100 % MgCl₂. Požiadavka na plynný

HCl na kontinuálny spôsob prevádzkovaný pri 550 °C a 750 °C sú porovnané v nasledujúcej tabuľke 6.

TABUĽKA 6: Spôsobové požiadavky na dvojstupňovú chloračnú pec pri 550 °C a 750 °C

	Teplota (°C)	
	550	750
1. stupeň pece		
MgCl ₂ · 2H ₂ O dávkovacia rýchlosť, (kg/min.)	15,8	15,8
Prietoková rýchlosť plynného HCl, (l/min.)	59	300
2. stupeň pece		
Prietoková rýchlosť plynného HCl, (l/min.)	16	15
Celkovo použitý plynný HCl, (l/min.)	4440	18900
Celkovo využitý plynný HCl, (l/min.), dostupný z plynného Cl ₂ z elektrolyzéra	5410	5410
Percento plynného Cl ₂ z elektrolyzéra potrebný pre plynný HCl (%)	82,0	349,4

Tabuľka 7 ukazuje vplyv teploty v rozsahu 550 °C až 750 °C a koncentráciu MgCl₂ v rovnováhe HCl/H₂O, keď sa dávkuje hydrát MgCl₂ do elektrolytu obsahujúceho MgCl₂ (NaCl : CaCl₂ mólový pomer = 4,5 : 1).

TABUĽKA 7: Vplyv teploty a MgCl₂ koncentrácie na %ný rovnovážny pomer HCl : H₂O potrebný na zabránenie tvorby MgO

MgCl ₂ (%)	Teplota (°C)		
	550	650	750
20	0,10	0,24	0,65
30	0,19	0,48	1,15
40	0,31	0,83	1,85
45	0,40	1,05	2,32
50	0,50	1,33	2,90

V praxi sú potrebné na zabránenie nadmernej tvorby MgO hladiny HCl/H₂O až o asi 50% vyššie než rovnovážne hladiny. Soľankový roztok MgCl₂ môže byť sušený v horúcom vzduchu v sušiarňach s fluidizačným lôžkom na dihydrát bez tvorby nadmerných množstiev MgO (≤ 1 % MgO). Predpokladá sa, že dávka dihydrátu chloridu horečnatého a maximálny pomer HCl/H₂O rovnajúci sa 1 sú možné bez nutnosti sušenia a recirkulácie plynného HCl počas spôsobu, maximálne obohatenie taveniny o MgCl₂ nie je pri 550 °C limitované, ale pri 650 °C je limitované na menej než 45 % MgCl₂ a pri 750 °C je limitované na menej ako 30 % MgCl₂. Keďže sa požaduje významné pridávanie HCl, aby sa znížili hladiny zvyškového MgO na menej ako 0,1 % MgO, počítané na 100 % MgCl₂, sú v praxi limitované maximálne hladiny obohatenia bez sušenia a recyklácie plynného HCl možné dokonca pri teplotách vyšších ako 650 °C. Ak predpokladáme 20 % MgCl₂ v elektrolyte z magnéziového elektrolyzéra, prevádzka pri nízkych hladinách obohatenia MgCl₂ má za následok nárast objemu elektrolytu, ktorý musí byť prenesený z elektrolytickej nádoby cez chloračnú pec a späť, a zníženie prípustnej hladiny

ny MgO v obohatenom elektrolyte pridávanom do elektrolyzéra. To ilustruje nasledujúca tabuľka 8.

TABUĽKA 8

% MgCl ₂ z chloračtoru	% MgCl ₂ z elektrolyzéra	Δ % MgCl ₂	Hmotn. pomer upravenej MgCl ₂ taveniny na 100 % MgCl ₂	Možné maximum % MgO v obohatenej MgCl ₂ tavenine
21	20	1	80	0,0012
25	20	5	16	0,0063
30	20	10	8	0,0125
45	20	25	3,2	0,0310

Keďže reakčná rýchlosť zvyškového MgO s plynným HCl pri hladinách MgO pod 0,3 až 0,5 % MgO je úmerná koncentrácii MgO v tavenine, požadovaná veľkosť chloračnej pece, aby produkovala taveninu obsahujúcu menej ako 0,01 % MgO, by bola veľmi veľká. Preto sa preferuje prevádzka pri hladinách MgO nad touto hladinou a tým s obsahom aspoň 5 %, výhodne 10 % alebo vyšším % MgCl₂.

Aj keď vynález bol opísaný pomocou špeciálnych aplikácií uskutočnenia, je pochopiteľné, že je uskutočniteľný aj v ďalších modifikáciách, a táto aplikácia je zameraná na pokrytie akýchkoľvek variácií uskutočnenia, využívania alebo aplikácií vynálezu, ktoré sú založené na využití všeobecných princípov vynálezu a zahŕňajú také odchýlky od prezentovaného odhalenia vynálezu, aké môžu vyskytnúť v známej alebo užívateľskej praxi odboru, ktorého sa vynález týka, a môže byť aplikovateľný vzhľadom na opísané podstatné znaky, ako aj s ohľadom na rozsah pripojených patentových nárokov.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob prípravy elektrolytu obohateného bezvodým chloridom horečnatým bez podstatnej tvorby oxidu horečnatého v stave zrodu priamo z hydrátu chloridu horečnatého ako východiskovej suroviny na výrobu kovového horčíka elektrolyzou, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že hydrát chloridu horečnatého sa priamo pridáva do pece obsahujúcej roztavený elektrolyt z magnéziového elektrolyzéra, pričom teplota v peci sa udržiava medzi 450 až 650 °C a súčasne sa do roztaveného elektrolytu vstrekuje plyn, ktorý obsahuje bezvodý chlorovodík v množstve menšom, ako je stechiometrická požiadavka 2 móly HCl na mól chloridu horečnatého vyrobeného z hydrátu chloridu horečnatého, pričom roztavený elektrolyt sa mieša, aby sa rozptýlil vstrekovany plyn a udržiaval sa všetok oxid horečnatý v suspenzii, čím sa dehydruje chlorid horečnatý a dochádza k reakcii s oxidom horečnatým tak, aby roztavený elektrolyt obsahujúci upravený bezvodý chlorid horečnatý neobsahoval viac ako 0,2 % hmotn. MgO, počítané na 100 % hmotn. chloridu horečnatého.

2. Spôsob prípravy elektrolytu podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že získaný roztavený elektrolyt obsahuje viac ako 0,1 % hmotn. MgO, počítané na 100 % hmotn. chloridu horečnatého.

3. Spôsob prípravy elektrolytu podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že ako hydrát chloridu horečnatého sa použije rozprašovaním sušený chlorid horečnatý.

4. Spôsob prípravy elektrolytu podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že hydrát chloridu horečnatého

ho obsahuje až do 2,5 mólov vody na mól chloridu horečnatého.

5. Spôsob prípravy elektrolytu podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že plyn obsahujúci bezvodý chlorovodík sa nahradí plynom obsahujúcim vodík a plynom obsahujúcim chlór, ktoré plyny sa súčasne vstrekujú do roztaveného elektrolytu.

6. Spôsob prípravy elektrolytu podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že hydrát chloridu horečnatého obsahuje až do 5 % hmotn. oxidu horečnatého.

7. Spôsob prípravy elektrolytu podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že roztavený elektrolyt obsahujúci upravený bezvodý chlorid horečnatý obsahuje od 15 do 60 % hmotn. chloridu horečnatého.

8. Spôsob prípravy elektrolytu podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že pomer parciálnych tlakov $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$ v plynnej fáze je od 0,5 do 1,5.

9. Spôsob prípravy elektrolytu podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že roztavený elektrolyt obsahujúci bezvodý chlorid horečnatý sa recirkuluje do jedného alebo viacerých magnéziových elektrolyzéro.

10. Spôsob diskontinuálnej výroby kovového horčička elektrolyzou priamo z hydrátu chloridu horečnatého ako východiskovej suroviny, **vyznačujúci sa tým**, že najprv sa spôsobom podľa nároku 1 až 9 z dávok hydrátu chloridu horečnatého a vstrekovaného plynu obsahujúceho bezvodý chlorovodík pripraví pri teplote medzi 450 až 650 °C v osobitnej peci, ktorá obsahuje roztavený elektrolyt z magnéziového elektrolyzéra, roztavený elektrolyt obohatený bezvodým chloridom horečnatým, ktorý obsahuje 15 až 60 % hmotn. chloridu horečnatého a menej ako 0,2 % hmotn. oxidu horečnatého, počítané na 100 % hmotn. chloridu horečnatého, a takto pripravený roztavený elektrolyt obohatený bezvodým chloridom horečnatým sa následne čerpá aspoň do jedného magnéziového elektrolyzéra, kde sa nakoniec z tohto elektrolytu získava kovový horčičik.

11. Spôsob podľa nároku 10, **vyznačujúci sa tým**, že množstvo oxidu horečnatého v roztavenom elektrolyte obohatenom bezvodým chloridom horečnatým nie je väčšie ako 0,1 % hmotn., počítané na 100 % hmotn. chloridu horečnatého.

12. Spôsob podľa nároku 10, **vyznačujúci sa tým**, že plyn obsahujúci bezvodý chlorovodík sa nahradzuje plynom obsahujúcim vodík a plynom obsahujúcim chlór, ktoré sa súčasne vstrekujú do roztaveného elektrolytu.

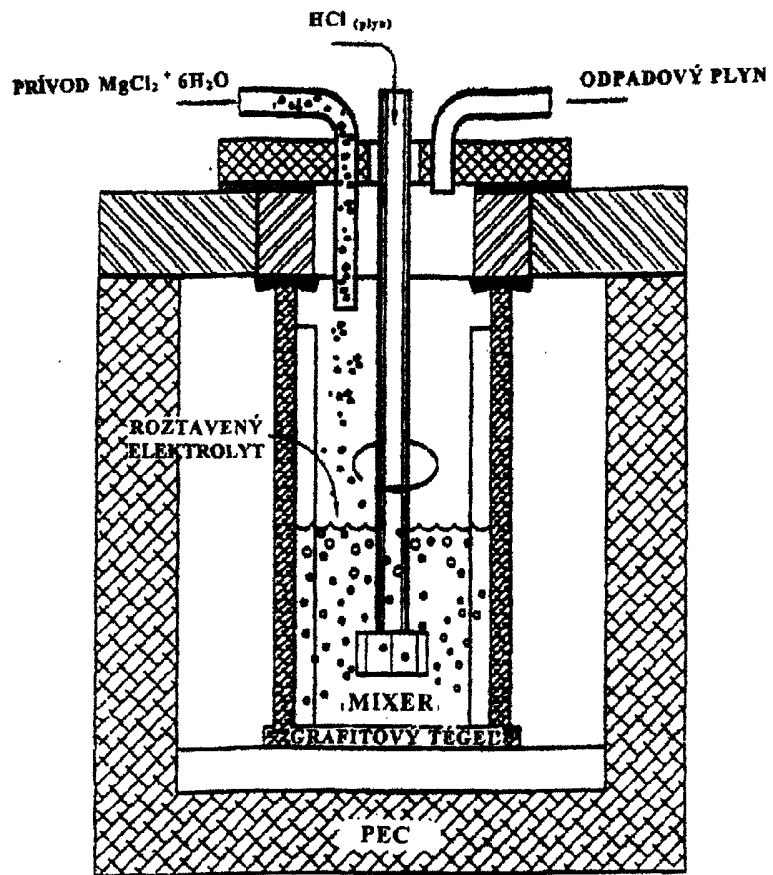
13. Spôsob kontinuálnej výroby kovového horčička elektrolyzou priamo z hydrátu chloridu horečnatého ako východiskovej suroviny, **vyznačujúci sa tým**, že kontinuálne sa pridáva hydrát chloridu horečnatý ako vstupná surovina a vstrekuje sa plyn obsahujúci bezvodý chlorovodík do prvej komory magnéziového elektrolyzéra obsahujúcej roztavený elektrolyt, kde sa spôsobom podľa nároku 1 až 9 pri teplote medzi 450 °C až 650 °C pripraví roztavený elektrolyt obohatený bezvodým chloridom horečnatým, ktorý obsahuje 15 až 60 % hmotn. chloridu horečnatého a menej ako 0,2 % hmotn. oxidu horečnatého počítané na 100 % hmotn. chloridu horečnatého, a takto pripravený roztavený elektrolyt obohatený bezvodým chloridom horečnatým sa prostredníctvom rozptyľovacieho zariadenia na plyn obsahujúci bezvodý chlorovodík následne kontinuálne prenáša do druhej komory magnéziového elektrolyzéra a súčasne sa vstrekuje plyn obsahujúci bezvodý chlorovodík na zníženie zvyškového oxidu horečnatého v elektrolyte na menej ako 0,2 % hmotn., počítané na 100 % hmotn. chloridu horečnatého, a kde následne dochá-

dza ku konečnej extrakcii kovového horčička z tohto elektrolytu.

14. Spôsob podľa nároku 13, **vyznačujúci sa tým**, že množstvo oxidu horečnatého v roztavenom elektrolyte nie je väčšie ako 0,1 % hmotn., počítané na 100 % hmotn. chloridu horečnatého.

15. Spôsob podľa nároku 13, **vyznačujúci sa tým**, že plyn obsahujúci bezvodý chlorovodík sa nahradzuje plynom obsahujúcim vodík a plynom obsahujúcim chlór, ktoré sa súčasne vstrekujú do roztaveného elektrolytu.

1 výkres



Koniec dokumentu