

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **240337**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **409925**

(51) Int.Cl.

C01B 6/04 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **27.10.2014**

(54)

Sposób otrzymywania wodorotlenku magnezu z wód zasolonych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

09.05.2016 BUP 10/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

14.03.2022 WUP 11/22

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

**ZAKŁADY MAGNEZYTOWE ROPCZYCE
SPÓŁKA AKCYJNA, Ropczyce, PL
POLITECHNIKA ŚLĄSKA W GLIWICACH,
Gliwice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MARIAN TUREK, Gliwice, PL
JACEK SZCZERBA, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Elżbieta Postolek

PL 240337 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania wodorotlenku magnezu z wód zasolonych przy użyciu jako czynnika strącającego prażonego dolomitu lub mleka dolomitowego, który znajduje między innymi zastosowanie, po późniejszych zabiegach, jako kruszywo do materiałów ogniotrwałych.

Wodorotlenek magnezu $\text{Mg}(\text{OH})_2$, jako związek trudno rozpuszczalny, strącany na przykład wodorotlenkiem sodu, powstaje w warunkach dużego przesylenia roztworu, przez co tworzy się duża liczba bardzo małych krystalitów. Tak otrzymany wodorotlenek magnezu wolno sedymentuje, a uzyskany osad stanowi znaczną część objętości układu i jest trudny do odwodnienia. Efekt małego przesylenia występuje przy stosowaniu jako czynnika strącającego wody amoniakalnej, gdyż amoniak, jako słaba zasada, ma małą wartość stałej dysocjacji, a więc stężenie jonów wodorotlenkowych w roztworze jest małe. Woda amoniakalna stosowana jest jednak w ograniczonej skali ze względu na jej stosunkowo wysoką cenę oraz problem zagospodarowania roztworów poreakcyjnych. Rozmiar kryształów można zwiększyć stosując zarodkowanie, najczęściej przez recyrkulację części uzyskanej wcześniej zawiesiny wodorotlenku magnezu. W przypadku wytrącania wodorotlenku magnezu z wody morskiej, z zastosowaniem mleka wapiennego lub mleka dolomitowego, zawraca się do reaktora strącania 75–85% wytrąconego $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Niedogodnością powyższego rozwiązania jest wydłużenie się średniego czasu przebywania cząstek w układzie reakcyjnym, co w konsekwencji może prowadzić do krystalizacji i strącania innych substancji mało rozpuszczalnych, szczególnie dihydratu siarczanu wapnia $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. W sytuacji, kiedy ryzyko krystalizacji $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jest bardzo duże, stosuje się wcześniejsze usuwanie siarczanu z zastosowaniem roztworu chlorku wapnia lub chlorku baru. Poprawę szybkości sedymentacji i zmniejszenie objętości wytrąconego osadu można uzyskać dodając flokulanty; jednak ich dodatek nie poprawia szybkości filtracji, a ponadto może pogorszyć skuteczność odmycia zanieczyszczeń.

Znany jest z amerykańskiego opisu patentowego US 2 415 074 sposób wytwarzania krystalicznego wodorotlenku magnezu o wielkości cząstek powyżej 30 μm , który polega na ciągłym wprowadzaniu wodnego roztworu soli magnezu i wodnego roztworu wodorotlenku do zbiornikowego reaktora przepływowego, przy czym dużego przesylenia roztworu unika się przez zastosowanie intensywnego mieszania, a czas przebywania cząstek wynosi co najmniej 0,5 h. W tych warunkach wodorotlenek magnezu, powstający w reakcji jonów magnezu z jonami wodorotlenowymi, nie tworzy nowych, bardzo małych krystalitów, lecz powiększa rozmiary już istniejących. Uzyskuje się dzięki temu zawiesinę wodorotlenku magnezu o dużych rozmiarach krystalitów, łatwą do odwadniania i przemywania. Niedogodnością tego sposobu jest to, że po zapoczątkowaniu procesu to znaczy w chwili uruchomienia instalacji po raz pierwszy lub jej rozruchu po przerwie w prowadzeniu procesu okres dochodzenia do warunków ustalonych w reaktorze, po którym uzyskuje się zawiesinę $\text{Mg}(\text{OH})_2$ o zadowalającej wielkości cząstek, a tym samym łatwą do odwodnienia, jest bardzo długi i wynosi nawet setki godzin.

Z polskiego opisu patentowego PL 110641 B1 znany jest sposób strącania wodorotlenku magnezu poprzez formowanie osadu, który polega na wprowadzeniu czynnika strącającego do roztworu zawierającego jony magnezu bez stosowania mieszania, aż do uformowania się osadu, po czym zawiesinę poddaje się mieszaniu w celu ilościowego przereagowania. W trakcie wprowadzania czynnika strącającego, nie stosuje się mieszania, zatem nie zachodzi reakcja strącania ilościowego dla jonów Mg^{2+} i jonów OH^- , a stopień przereagowania w zależności od stężenia czynnika strącającego i temperatury wynosi od kilkunastu do kilkudziesięciu procent. Nieprzereagowany czynnik strącający zamknięty jest wewnątrz kropli. Krople wprowadzonego ciekłego czynnika strącającego stykają się powierzchnią z roztworem zawierającym jony magnezu, przy czym na powierzchni kropli tworzy się warstewka wodorotlenku magnezu, która utrudnia kontakt jonów Mg^{2+} z jonami OH^- . Narastanie kryształów trudno rozpuszczalnego wodorotlenku magnezu zachodzi powoli, dzięki czemu uzyskuje się niewielką ilość krystalitów o dużych rozmiarach. Po formowaniu osadu układ miesza się dla ilościowego przereagowania. Formowanie może być prowadzone także w sposób ciągły; w tym przypadku czas formowania odpowiada czasowi przebywania w reaktorze przepływowym.

Ponadto w opisie patentowym US2852340 ujawniono sposób wytwarzania nawozów azotowych z równoczesnym uzyskiwaniem wodorotlenku magnezu, węglanu magnezu lub tlenku magnezu. Sposób ten polega na tym, że do surowego dolomitu wprowadza się kwas azotowy, a do powstałego roztworu, po usunięciu nierozpuszczonych pozostałości, dodaje się uwodniony siarczan magnezu cały czas mieszając, przy czym w wyniku tej reakcji powstaje azotan magnezu i siarczan wapnia. Następnie do siarczanu wapnia dodaje się amoniak i bezwodnik kwasu węglowego otrzymując węglan

wapnia i siarczan amonu. Z kolei do wodnego roztworu zawierającego $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ wprowadza się gazowy amoniak, który wytrąca magnez w postaci wodorotlenku, z którego po odfiltrowaniu, przemyciu, wysuszeniu i kalcynacji uzyskuje się tlenek magnezu, przy czym w wyniku reakcji otrzymuje się także azotan amonu. W tym sposobie proces strącania wodorotlenku magnezu zapoczątkowuje się wprowadzając kwas azotowy do surowego dolomitu, a następnie doprowadza się różne reagenty, dzięki którym zachodzą reakcje chemiczne, prowadzące do otrzymania wodorotlenku magnezu i azotanu amonu.

Z kolei w opisie patentowy RU2422364 przedstawiono sposób wytwarzania mikro- i/lub nanometrycznego wodorotlenku magnezu, w tym wodorotlenku magnezu o zmodyfikowanej powierzchni. W wodnym roztworze chlorku magnezu z wodorotlenkiem lub chlorkiem sodu, wodorotlenkiem lub chlorkiem potasu, wodorotlenkiem lub chlorkiem wapnia, wodorotlenkiem lub chlorkiem amonu prowadzi się reakcję w jednym etapie w temperaturze $10\text{--}200^\circ\text{C}$ i pod ciśnieniem atmosferycznym lub autogenicznym lub w dwóch etapach: w pierwszym etapie w temperaturze $10\text{--}100^\circ\text{C}$ i pod ciśnieniem atmosferycznym, a w drugim etapie – w temperaturze $101\text{--}200^\circ\text{C}$ pod ciśnieniem autogenicznym z możliwą modyfikacją, a następnie wydziela się wodorotlenek magnezu. W procesie technologicznym wodorotlenek magnezu uzyskuje się drogą strącania bezpośrednio z wodnego roztworu zawierającego jony Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , OH^- .

Stosując jako czynnik strącający prażony dolomit w formie stałej, jego cząstki stykają się z roztworem zawierającym jony magnezu jedynie powierzchnią, dzięki czemu na powierzchni ziarna prażonego dolomitu zachodzi jego gaszenie, a uzyskany w wyniku gaszenia wodorotlenek wapnia reaguje z kationem magnezu dając wodorotlenek magnezu, którego warstewka utworzona na powierzchni ziarna utrudnia kontakt jonów Mg^{2+} z jonami OH^- . Proces narastania kryształów zachodzi powoli. Po upływie czasu formowania osadu, układ miesza się w celu ilościowego przereagowania i poddaje sedymentacji, a utworzone w czasie formowania kryształy stanowią zarodki krystalizacji dla strącanego wodorotlenku magnezu.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że w przypadku strącania wodorotlenku magnezu w zbiornikowym reaktorze przepływowym korzystnie jest zapoczątkować proces przez napełnienie reaktora zawiesiną wodorotlenku magnezu otrzymaną z zastosowaniem formowania osadu w sposób okresowy lub ciągły. Kryształy wodorotlenku magnezu są wówczas znacznie większe niż w przypadku bezpośredniego ich tworzenia w wyniku reakcji jonów Mg^{2+} z jonami OH^- , dzięki czemu czas dochodzenia do warunków ustalonych, w których uzyskuje się zawiesinę wodorotlenku magnezu łatwą do odwodnienia, jest krótki.

Celem wynalazku jest skrócenie czasu dochodzenia do warunków ustalonych w reaktorze w sytuacji, gdy następuje zapoczątkowanie procesu, to znaczy w chwili uruchomienia instalacji po raz pierwszy lub jej rozruchu po przerwie, po którym uzyskuje się zawiesinę $\text{Mg}(\text{OH})_2$ o zadowalającej, to znaczy dostatecznie dużej i stabilnej wielkości kryształitów.

Istota sposobu otrzymywania wodorotlenku magnezu z wód zasolonych przy użyciu jako czynnika strącającego prażonego dolomitu lub mleka dolomitowego, w którym doprowadza się w sposób ciągły roztwór zawierający jony magnezu, chlorku i wapnia i czynnika strącającego w postaci prażonego dolomitu lub mleka dolomitowego do zbiornikowego reaktora przepływowego, wyposażonego w mieszadło polega na tym, że najpierw zbiornikowy reaktor przepływowy napełnia się w co najmniej 50% jego roboczej objętości zawiesiną wodorotlenku magnezu uzyskaną uprzednio w wyniku formowania osadu i o stężeniu wynoszącym co najmniej 50% wartości stężenia, przy którym w układzie następują reakcje w warunkach ustalonych, przy czym zawiesinę wodorotlenku magnezu uzyskuje się z wód zasolonych zawierających jony Cl^- , Ca^{2+} i Mg^{2+} poddanych mieszaniu i działaniu czynnika strącającego w postaci prażonego dolomitu lub mleka dolomitowego, a potem doprowadza się w sposób ciągły roztwór zawierający jony magnezu, chlorku i wapnia oraz czynnik strącający w postaci prażonego dolomitu lub mleka dolomitowego, odbierając na wypływie ze zbiornikowego reaktora przepływowego zawiesinę wodorotlenku magnezu, którą poddaje się filtracji, przemyciu i suszeniu.

Zaletą stosowania do zapoczątkowania procesu strącania $\text{Mg}(\text{OH})_2$ w zbiornikowym reaktorze przepływowym zawiesiny uzyskanej w wyniku formowania osadu jest to, że kryształy mają już stosunkowo duże rozmiary, zbliżone do tych, jakie uzyskiwane są w zbiornikowym reaktorze przepływowym w warunkach ustalonych. Dzięki temu czas ten jest krótki to znaczy rzędu godzin, a nie setek godzin jak w przypadku bezpośredniej reakcji jonów Mg^{2+} z jonami OH^- bez obecności wprowadzonej wcześniej zawiesiny $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Zapoczątkowanie procesu na skutek wprowadzenia zawiesiny wodo-

rotlenku magnezu powoduje znaczne zmniejszenie ryzyka zanieczyszczenia wytwarzanego wodorotlenku magnezu innymi, trudno rozpuszczalnymi substancjami obecnymi w typowych roztworach zawierających jony magnezu, a w szczególności siarczanem wapnia. Jeśli bowiem do zapoczątkowania wykorzysta się zawiesinę wodorotlenku magnezu uzyskaną w procesie stosującym recyrkulację zawiesiny, wówczas, ze względu na fakt, że czas przebywania w układzie cyrkulacyjnym jest bardzo długi i znacznie przekracza czas indukcji krystalizacji siarczanu wapnia, ryzyko krystalizacji tej substancji jest bardzo duże.

Przykład 1

W celu zapoczątkowania procesu otrzymywania wodorotlenku magnezu w zbiornikowym reaktorze przepływowym o objętości 1 dm^3 wprowadzono do niego $0,5 \text{ dm}^3$ roztworu zawierającego następujące jony: Cl^- w ilości $215,6 \text{ kg/m}^3$, Ca^{2+} w ilości $7,30 \text{ kg/m}^3$ i Mg^{2+} w ilości $19,2 \text{ kg/m}^3$, a następnie wkroplono $0,33 \text{ dm}^3$ mleka dolomitowego o stężeniu 10% będącego zawiesiną powstałą przez zmieszanie dolomitu prażonego z wodą i pozostawiono układ na 3 h w celu formowania osadu. Następnie zawartość reaktora mieszano przez 5 min mieszadłem o długości łopatek 8 cm i prędkości 400 obr/min. Pobrano próbkę zawiesiny, którą przesączono, przemyto i wysuszono, a uzyskany placek poddano badaniom, których wyniki przedstawiono w tabeli, umieszczonej poniżej przykładów. Następnie do reaktora doprowadzano w sposób ciągły roztwór o składzie jak wyżej i natężeniu przepływu $1,0 \text{ dm}^3/\text{h}$ oraz jako czynnik strącający mleko dolomitowe o stężeniu 10% i natężeniu przepływu $0,66 \text{ dm}^3/\text{h}$ i odbierano na wypływie ze zbiornikowego reaktora przepływowego zawiesinę wodorotlenku magnezu. Co 1 h pobierano próbkę zawiesiny $\text{Mg}(\text{OH})_2$, którą poddano filtracji, przemyciu, suszeniu, a uzyskany placek poddawano badaniom, których wyniki przedstawiono w tabeli. Dla porównania wytworzono próbkę wodorotlenku magnezu w wyniku bezpośredniej reakcji roztworu z czynnikiem strącającym. W tym celu do $0,5 \text{ dm}^3$ roztworu o składzie jak wyżej, mieszanego mieszadłem o długości łopatek 8 cm z prędkością 400 obr/min, wprowadzono $0,33 \text{ dm}^3$ mleka dolomitowego o stężeniu 10% i kontynuowano mieszanie przez 5 min. Następnie próbkę zawiesiny przefiltrowano, przemyto i wysuszono.

Z danych przedstawionych w tabeli wynika, że już po około 4 godzinach prowadzenia procesu wytrącania wodorotlenku magnezu w sposób ciągły, a po około 7 h od zapoczątkowania procesu, warunki procesu można uznać za ustalone, gdyż zmiany szybkości filtracji i wilgotności placka filtracyjnego nie ulegały wyraźnym zmianom.

Przykład 2

Do przepływowego reaktora formowania osadu w postaci rury o średnicy wewnętrznej 200 mm i długości 4000 mm, ustawionej pionowo, wprowadzano od dołu, w sposób ciągły, roztwór zawierający następujące jony: Cl^- w ilości $215,6 \text{ kg/m}^3$, Ca^{2+} w ilości $7,30 \text{ kg/m}^3$ i Mg^{2+} w ilości $19,2 \text{ kg/m}^3$ i natężeniu przepływu $200 \text{ dm}^3/\text{h}$ oraz, jako czynnik strącający mleko dolomitowe o stężeniu 10% i natężeniu przepływu $133 \text{ dm}^3/\text{h}$. Utworzoną zawiesinę pobierano na przelewie reaktora przez 2 h i wprowadzono w ilości $0,666 \text{ m}^3$ do zbiornikowego reaktora przepływowego o objętości $1,0 \text{ m}^3$. W reaktorze uruchomiono mieszadło o długości łopatek 0,8 m i prędkości 50 obr/min i mieszano zawiesinę przez 5 min. Pobrano na wypływie ze zbiornikowego reaktora przepływowego próbkę zawiesiny, którą poddano filtracji, przemyciu i suszeniu, a uzyskany placek filtracyjny poddano badaniom, których wyniki przedstawiono w tabeli, umieszczonej poniżej.

Następnie do zbiornikowego reaktora przepływowego z pracującym mieszadłem doprowadzano w sposób ciągły roztwór o składzie jak wyżej i natężeniu przepływu $400 \text{ dm}^3/\text{h}$ oraz, jako czynnik strącający, mleko dolomitowe o stężeniu 10% i natężeniu przepływu $266 \text{ dm}^3/\text{h}$ i na wypływie ze zbiornikowego reaktora przepływowego odbierano zawiesinę wodorotlenku magnezu. Po czterech godzinach pobrano próbkę zawiesiny, którą poddano filtracji, przemyciu i suszeniu, a uzyskany placek filtracyjny poddano badaniom, których wyniki przedstawiono w tabeli, umieszczonej poniżej.

Z przedstawionych danych wynika, że już po 4 h prowadzenia wytrącania wodorotlenku magnezu w sposób ciągły, czyli po ok. 6 h od zapoczątkowania procesu, otrzymuje się zawiesinę wodorotlenku magnezu o dobrej szybkości filtracji, a uzyskany placek filtracyjny ma małą wilgotność.

T a b e l a

	Próbka	Szybkość filtracji kg/m ² h	Wilgotność placka filtracyjnego, %
Przykład 1	Zawiesina z zapoczątkowania procesu uzyskana w wyniku formowana osadu	2,07	55,2
	Zawiesina po 1 h	6,61	55,6
	Zawiesina po 2 h	6,92	52,9
	Zawiesina po 3 h	6,73	51,6
	Zawiesina po 4 h	6,30	51,4
	Zawiesina z bezpośredniej reakcji	0,70	60,3
Przykład 2	Zawiesina z zapoczątkowania procesu uzyskana w wyniku formowana osadu	3,94	58,4
	Zawiesina po 4 h	7,02	53,0
	Zawiesina z bezpośredniej reakcji	0,70	60,3

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania wodorotlenku magnezu z wód zasolonych na drodze strącania czynnikiem strącającym w postaci prażonego dolomitu lub mleka dolomitowego, polegający na doprowadzaniu w sposób ciągły roztworu zawierającego jony magnezu, chlorku i wapnia i czynnika strącającego w postaci prażonego dolomitu lub mleka dolomitowego do zbiornikowego reaktora przepływowego, wyposażonego w mieszadło, **znamienny tym**, że najpierw zbiornikowy reaktor przepływowy napełnia się w co najmniej 50% jego roboczej objętości zawiesiną wodorotlenku magnezu uzyskaną uprzednio w wyniku formowania osadu i o stężeniu wynoszącym co najmniej 50% wartości stężenia, przy którym w układzie następują reakcje w warunkach ustalonych, przy czym zawiesinę wodorotlenku magnezu uzyskuje się z wód zasolonych zawierających jony Cl^- , Ca^{2+} i Mg^{2+} poddanych mieszaniu i działaniu czynnika strącającego w postaci prażonego dolomitu lub mleka dolomitowego, a potem doprowadza się w sposób ciągły roztwór zawierający jony magnezu, chlorku i wapnia oraz czynnik strącający w postaci prażonego dolomitu lub mleka dolomitowego, odbierając na wypływie ze zbiornikowego reaktora przepływowego zawiesinę wodorotlenku magnezu, którą poddaje się filtracji, przemylaniu i suszeniu.