



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
 BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 01 F 5/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
 Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

PATENTSCHRIFT A5

(11)

640 485

(21) Gesuchsnummer: 5745/79

(73) Inhaber:
 Gebrüder Sulzer Aktiengesellschaft, Winterthur

(22) Anmeldungsdatum: 20.06.1979

(24) Patent erteilt: 13.01.1984

(45) Patentschrift
 veröffentlicht: 13.01.1984

(72) Erfinder:
 Albert Obrist, Elgg
 Balkrishna Bhaskar Gadgil, Rätterschen

(54) Verfahren zum Herstellen von hochreinem Magnesiumoxid.

(57) Hochreines Magnesiumoxid wird aus einem magnesiumhaltigen Erz, insbesondere einem magnesiumkarbonathaltigen Erz, gewonnen, indem das Erz kalziniert und das erhaltene Magnesiumoxid durch Laugung mit Kohlendioxid und Kalziumchloridlösung zu Magnesiumchloridlösung umgesetzt wird. Durch Zugabe von Kohlendioxid und Ammoniak wird Magnesiumkarbonat-Trihydrat ausgefällt, welches zu Magnesiumoxid zersetzt wird.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Herstellen von hochreinem Magnesiumoxid aus einem magnesiumhaltigen Erz, insbesondere einem magnesiumkarbonathaltigen Erz, dadurch gekennzeichnet, dass das Erz kalziniert und das erhaltene Magnesiumoxid durch Laugung mit Kohlendioxid und Kalziumchloridlösung zu Magnesiumchloridlösung umgesetzt wird, dass aus der Magnesiumchloridlösung durch Zugabe von Kohlendioxid und Ammoniak Magnesiumkarbonat-Trihydrat ausgefällt und dass dieses zu Magnesiumoxid zersetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Ausfällung des Magnesiumkarbonat-Trihydrats die Magnesiumchloridlösung mit einer Konzentration von 15 bis 25% kontinuierlich in einen Kreislauf, in dem eine Temperatur von 25°C bis 45°C und ein pH-Wert von 7,5 bis 8,5 aufrechterhalten werden, eingeführt wird, in welchen Kreislauf das Ammoniak und das Kohlendioxid kontinuierlich in etwa stöchiometrischem Verhältnis zugegeben werden, unter Bildung von Ammonchloridlösung, dass kontinuierlich ein Teil der ausgefallenen Magnesiumkarbonat-Trihydrat-Kristalle aus dem Kreislauf abgetrennt, gewaschen, getrocknet und zu Magnesiumoxid kalziniert wird, und dass die gebildete Ammonchloridlösung kontinuierlich abgezogen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Kohlendioxid und Ammoniak zuerst in Wasser absorbiert werden und die erhaltene Ammonkarbonatlösung in den Kreislauf eingeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zur Laugung des Magnesiumoxids eine Suspension von Magnesiumoxid in Kalziumchloridlösung hergestellt wird, in welche Suspension Kohlendioxid eingeleitet wird, in dem Masse, dass der pH-Wert nicht unter 5,5 bis 6 sinkt, und dass die Reaktion bei Raumtemperatur verläuft.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass zur Aufrechterhaltung des pH-Wertes rohes Magnesiumoxid nachdosiert wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das zur Laugung benötigte Kohlendioxid aus der Zersetzungsstufe des bei der Laugung entstehenden Kalziumkarbonats, die zur Laugung benötigte Kalziumchloridlösung sowie das zum Ausfällen des Magnesiumkarbonat-Trihydrats benötigte Ammoniak aus der Rückgewinnungsstufe für Ammoniak aus der bei der Ausfällung des Magnesiumkarbonat-Trihydrats entstehenden Ammonchloridlösung, das zum Ausfällen benötigte Kohlendioxid aus der Zersetzungsstufe für das Magnesiumkarbonat-Trihydrat und schliesslich das zur Rückgewinnung des Ammoniaks benötigte Kalziumoxid aus der Zersetzungsstufe für das bei der Laugung anfallende Kalziumkarbonat rückgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Laugung entstandene Kalziumkarbonat mit Kalziumchloridlösung aus der Rückgewinnungsstufe für Ammoniak gewaschen wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von hochreinem Magnesiumoxid aus einem magnesiumhaltigen Erz, insbesondere einem magnesiumkarbonathaltigen Erz.

Es ist bekannt, Magnesiumoxid aus magnesiumhaltigem Erz herzustellen, indem das Erz mit Salzsäure gelaugt und die erhaltene Magnesiumchlorid-Lösung gereinigt und thermisch zu Magnesiumoxid und Salzsäure gespalten wird. Ein

Nachteil dieses Verfahrens besteht in dem hohen Energiebedarf der thermischen Zersetzung.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Herstellen von hochreinem Magnesiumoxid aus einem magnesiumhaltigen Erz zu schaffen, unter Vermeidung des Energiebedarfs einer thermischen Zersetzung. Die Investitionskosten sind dabei niedrig zu halten und es soll ein Produkt höchster Reinheit erzeugt werden.

Zur Lösung dieser Aufgabe werden erfindungsgemäss die im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Verfahrensmerkmale vorgesehen.

Durch die Kombination einer Laugung mit Kohlendioxid und Kalziumchloridlösung und einer nachfolgenden Ausfällung von Magnesiumkarbonat-Trihydrat wurde ein günstiges Verfahren gefunden, bei dem auf eine energieaufwendige thermische Zersetzung der magnesiumhaltigen Lösung verzichtet werden kann. Zusätzlich sind die Korrosionsprobleme gering, da keine aggressiven Säuren im Verfahren auftreten.

Die Merkmale der Unteransprüche betreffen vorteilhafte und förderliche Weiterbildungen des Gegenstandes nach Anspruch 1.

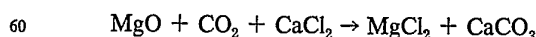
Was Anspruch 2 betrifft, sei zunächst bemerkt, dass es zwar bekannt ist, aus magnesiumhaltigen Lösungen magnesiumhaltigen Feststoff auszufällen; Beispiele dafür sind Magnesiumhydroxid, basisches Magnesiumkarbonat und Magnesiumkarbonat-Trihydrat. All diese Fällungen haben jedoch den Nachteil, dass sie in verhältnismässig stark verdünnten Lösungen durchgeführt werden müssen und oft zu einem schwer filtrierte- und waschbaren Produkt führen. Im Rahmen dieser Erfindung wurde ein Weg gesucht, um bei einer guten Feststoffqualität mit wesentlichen konzentrierteren Lösungen zu arbeiten. Dies war nötig im Hinblick auf eine möglichst wirtschaftliche Rückgewinnung der verwendeten Mittel, Kohlendioxid und insbesondere Ammoniak, bei der sich der Energiebedarf bei steigender Wasserbeladung stark erhöhen würde, weil grosse Wassermengen erwärmt werden müssten.

Ein Ausführungsbeispiel des Erfindungsgegenstandes wird nachfolgend anhand der Zeichnung beschrieben. Es zeigt:

Fig. 1 im Blockschema den Ablauf des erfindungsgemässen Verfahrens;

Fig. 2 einen Teil des Blockschemas nach Fig. 1 in mehr detaillierter Darstellung.

Das Rohmaterial, z.B. Magnesiterz ($MgCO_3$), gelangt über den Weg 1 in den Prozess. In praktisch allen Fällen enthält das Erz erhebliche Mengen an Verunreinigungen, hauptsächlich SiO_2 , Fe_2O_3 und Al_2O_3 . Das Magnesiterz wird in einem Ofen 2 bei einer Temperatur bis zu 800°C kalziniert, wobei Magnesiumoxid (MgO) entsteht; das Magnesiumoxid enthält die erwähnten Verunreinigungen. Das Magnesiumoxid gelangt über einen Weg 3 in ein Mahlwerk 4 und von dort in zerkleinerter Form über einen Wag 5 in einen Laugungsbehälter 6. In diesem Laugungsbehälter wird das Magnesiumoxid unter Zugabe von Kohlendioxid (CO_2) und einer Kalziumchloridlösung ($CaCl_2$) langsam aufgelöst, nach der Gleichung:

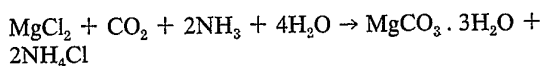


Die Auflösung geschieht zweckmässig so, dass zuerst eine Suspension von Magnesiumoxid in Kalziumchloridlösung hergestellt und dann langsam gasförmiges Kohlendioxid eingeleitet wird. Dabei geht das Magnesiumoxid über in lösliches Magnesiumchlorid, während gleichzeitig Kalziumkarbonat ($CaCO_3$) ausfällt. Der Gehalt an Kalziumchlorid in der Suspension nimmt ständig ab; im Idealfall

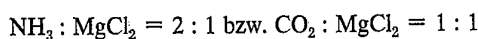
verschwindet das Kalziumchlorid ganz. Die Temperatur wird bei der Reaktion ungefähr auf Raumtemperatur gehalten, der Druck ist atmosphärisch, und es darf nur soviel Kohlendioxid eingeleitet werden, dass der pH-Wert nicht unter 5,5 bis 6 sinkt, ansonsten die Reaktion irreversibel zum Stillstand kommt, auch wenn noch viel Magnesiumoxid ungelöst ist.

Wenn nötig, kann rohes Magnesiumoxid nachdosiert werden. Am Schluss der Laugung liegt eine extrem reine Magnesiumchloridlösung vor. Die Verunreinigungen bleiben bis auf einige ppm ungelöst. In der Lösung mit ca. 15 bis 25% Magnesiumchlorid sind das gefällte Kalziumkarbonat und die Verunreinigungen suspendiert. Die Suspension gelangt über einen Weg 9 auf ein Filter 10, wo der Feststoff der Suspension bestehend aus Kalziumkarbonat vermischt mit Verunreinigungen und etwas Magnesiumkarbonat über einen Weg 11 abgezogen wird.

Die verbleibende, klare Magnesiumchloridlösung fliesst über einen Weg 12 in eine Fällvorrichtung 13 nach Fig. 2. Hier wird unter Zugabe von Kohlendioxid und Ammoniak Magnesiumkarbonat-Trihydrat ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) ausgefällt nach der bekannten Reaktion:



Die Fällung geschieht kontinuierlich in einem Kreislauf 13-1 der Fällvorrichtung. Der Kreislauf 13-1 weist eine Absorptionsvorrichtung 13-2 auf, mittels welcher das Kohlendioxid und das Ammoniak über einen Weg 14 bzw. 15 in den Kreislauf gebracht werden. Die Absorptionsvorrichtung kann aus einer Mischstrecke bestehen, in der die beiden Gase in Gleichstrom mit der Flüssigkeit geführt werden. Das Kohlendioxid und das Ammoniak entstammen beide weiteren, noch zu beschreibenden Stufen des Verfahrens. Im Kreislauf 13-1 befindet sich im Betrieb mehrheitlich Ammonchlorid (NH_4Cl) in wässriger Lösung, etwas Magnesiumchlorid, absorbiertes Kohlendioxid und Ammoniakgas sowie mehrere Prozente ausgefallter suspendierter Kristalle von Magnesiumkarbonat-Trihydrat. Beide Gase sind so dosiert, dass, bezogen auf das auf dem Weg 12 in den Kreislauf 13-1 strömende Magnesiumchlorid, die ungefähren Mol-Verhältnisse



herrschen. Unmittelbar nach der Absorption der beiden Gase setzt die Fällungsreaktion unter Bildung von Magnesiumkarbonat-Trihydrat nach der obengenannten Gleichung ein. Die bereits ausgefallten Magnesiumkarbonat-Trihydrat-Kristalle dienen dabei als Keime für die Entstehung von grösseren Kristallen. Dadurch wird eine unerwünschte Übersättigung im Kreislauf 13-1 verhindert, die spontane Keimbildung mit den damit verbundenen ungünstigen feinkörnigen und/oder dendritischen Kristallformen bewirken könnte.

Zum Kreislauf 13-1 gehört weiterhin ein Verweilbehälter 13-3, in dem sich die noch sehr kleinen Magnesiumkarbonat-Trihydrat-Kristalle vergrössern. Der Kreislauf weist (nicht gezeichnete) Mittel auf, um die Temperatur darin im Bereich von 25 bis 45°C zu halten. Der pH-Wert beträgt 7,5 bis 8,5. Der Druck ist atmosphärisch. Die grösseren Kristalle bilden am Boden des Verweilbehälters einen Brei, während der Rest des Inhalts des Verweilbehälters wieder in den Kreislauf 13-1 fliesst, wobei die mehrheitlich kleinen suspendierten Kristalle mitgeführt werden. Der Kristallbrei gelangt kontinuierlich über einen Weg 17 in eine Trennvorrichtung 18, in der der Brei von der mitgeströmten Lösung getrennt wird. Die Trennvorrichtung 18 kann ein

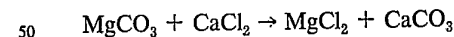
Filter oder eine Zentrifuge sein. Die verbleibende, klare Lösung fliesst über einen Weg 16 ab. Ein Teil der abfließenden, klaren Lösung wird jedoch über einen Weg 16-1 in den beschriebenen Kreislauf 13-1 zurückgeführt. Der Rest der Lösung fliesst über einen Weg 16-2 ab. Durch die Wahl des Mengenverhältnisses der beiden Ströme im Kreislauf 13-1 und in der Abfuhrleitung 17 kann im Kreislauf die für das Verfahren optimale Feststoffkonzentration eingestellt werden.

Der in der Trennvorrichtung 18 anfallende Feststoff, bestehend aus Magnesiumkarbonat-Trihydrat-Kristallen und Mutterlauge, gelangt über einen Weg 19 in eine Wascheinrichtung 20, in der der Feststoff mit möglichst wenig Wasser im Gegenstrom gewaschen, d.h. von der Mutterlauge befreit wird. Das beladene Wasser wird über eine (nicht gezeichnete) Leitung in die Fällvorrichtung 13-1 rückgeführt.

Der gewaschene Feststoff, der nur noch aus reinen Magnesiumkarbonat-Trihydrat-Kristallen und Feuchte besteht, gelangt über eine Trocknungs- und Zersetzungsvorrichtung 22, z.B. einen Fliessbettofen, in dem die Kristalle getrocknet und bei einer Temperatur bis maximal 700°C zersetzt werden. Dabei wird Kohlendioxid frei, das über eine Leitung 15 in die Absorptionsvorrichtung 13-2 der Fällvorrichtung 13 geleitet wird. Das verbleibende Magnesiumoxid fliesst über einen Weg 23 ab. Das so entstandene reine Magnesiumoxid weist infolge der verhältnismässig niedrigen Kalzinierungstemperatur eine gute Oberflächenaktivität auf. Es kann deshalb z.B. ohne Bindemittel brikkettiert und anschliessend zu hochwertigem Magnesiumoxidsinter gebrannt werden. Es kann statt dessen als aktives Neutralisationsmittel oder Hilfsmittel für chemische und pharmazeutische Zwecke verwendet werden.

Durch die nachfolgend beschriebene Verwendung der bei den Reaktionen anfallenden Stoffe als Zugabestoffe für vorangehende Reaktionen brauchen diese keine Fremdstoffe als Zugabe.

Zunächst werden die Laugungsrückstände, die aus der Trennvorrichtung 10 über den Weg 11 abfliessen, d.h. der Feststoff, der aus Kalziumkarbonat, Verunreinigungen und etwas Magnesiumkarbonat besteht, in einer Wascheinrichtung 24 gewaschen. Dies geschieht mit der Kalziumchloridlösung, die in der Rückgewinnungsvorrichtung für Ammoniak 28 entstanden ist. Durch die Waschung wird erstens allfällig noch vorhandenes Magnesiumkarbonat, das während der Laugung mit überschüssigem Kohlendioxid im Laugungsbehälter 6 entstanden ist, in Magnesiumchlorid zurückverwandelt, nach der Reaktion:



Weiterhin wird der Feststoff von der ohnehin anhaftenden Magnesiumchloridlösung befreit. Durch die Waschung wird das Magnesiumchlorid in der anhaftenden Lösung durch Kalziumfluorid ersetzt. Es ist wichtig, dass der Feststoff, der die Wascheinrichtung 24 über einen Weg 25 verlässt, praktisch kein Magnesiumchlorid enthält, da dieses erstens für das Verfahren verloren ist und zweitens bei der nachfolgenden thermischen Behandlung im Gegensatz zu Kalziumchlorid zu korrosivem Chlorwasserstoff führen würde.

Der gewaschene Feststoff, hauptsächlich Kalziumkarbonat, gelangt über einen Weg 25 in eine Zersetzungsvorrichtung 26, z.B. einen Etageofen, wo er getrocknet und kalziniert wird. Die Temperatur beträgt bis 900°C in der heissesten Zone des Ofens. Das freigesetzte Kohlendioxid wird über die Leitung 7 zum Laugungsbehälter 6 zurückgeführt. Der entstandene gebrannte Kalk (CaO) fliesst über einen

Weg 27 zur Rückgewinnungsvorrichtung für Ammoniak 28. Der gebrannte Kalk führt dabei die Verunreinigungen mit sich. In der Rückgewinnungsvorrichtung 28 wird die Ammonchloridlösung, die durch die Leitung 16-2 zufließt, in Ammoniak und Kalziumchlorid zersetzt nach der Summenreaktionsformel:



Die tatsächlichen Vorgänge in der Rückgewinnungsvorrichtung 28 verlaufen allerdings komplizierter. Es werden darin nämlich in einem ersten Schritt aus der Ammonchloridlösung gelöstes Ammoniak und Kohlendioxid ausgetrieben. Dann wird Kalziumoxid oder auch hydratisierter Kalk, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, zugegeben, wodurch das Ammonchlorid gespalten wird. Schliesslich wird die Lösung einer weiteren thermischen Behandlung unterworfen, wodurch alles Ammoniak ausgetrieben wird.

Die Rückgewinnungsstufe für Ammoniak 28 ist praktisch analog zur Ammoniakrückgewinnung beim Soda-Verfahren nach Solvay. Eine wesentliche Eigenheit kommt dieser Stufe im Rahmen des Gesamtverfahrens aber doch zu. Bei der Zugabe von Kalziumoxid fallen praktisch alle

Verunreinigungen des Ausgangsmaterials (Magnesiterz) in unlöslicher Form an, die in bereits unlöslicher Form mit dem Kalziumoxid mitgeschleppt wurden. Die Kapazität der Feststoffabtrennung der Rückgewinnungsvorrichtung 28 muss also speziell an die besonderen Verhältnisse des Gesamtverfahrens angepasst sein. Nach dieser Abtrennung verlassen die Verunreinigungen die Vorrichtung über eine Leitung 31 und werden verworfen.

Die Absorption von Kohlendioxid und Ammoniak in den Kreislauf 13-1 kann auch in der Weise ausgeführt werden, dass die Gase in einer (nicht gezeichneten) Gegenstromkolonne zuerst mit Wasser, zweckmässigerweise mit gebrauchtem Waschwasser aus der Washstufe 20, absorbiert werden und eine Ammoniumkarbonatlösung als Zwischenstufe erzeugt wird. Diese Lösung wird dann anstelle der beiden Gase in den Kreislauf eingeführt. Diese Variante hat zwar den Vorteil, dass damit Ammoniak und Kohlendioxid leicht zwischengespeichert werden können, jedoch wird zusätzlich Wasser in das Verfahren eingeführt, das an irgendeinem Punkt durch Eindampfen wieder entfernt werden muss. Diese Verfahrensstufe kann sich grundsätzlich an verschiedenen Stellen befinden, vorzugsweise jedoch zwischen dem Filter 10 und der Fällereinrichtung 13.

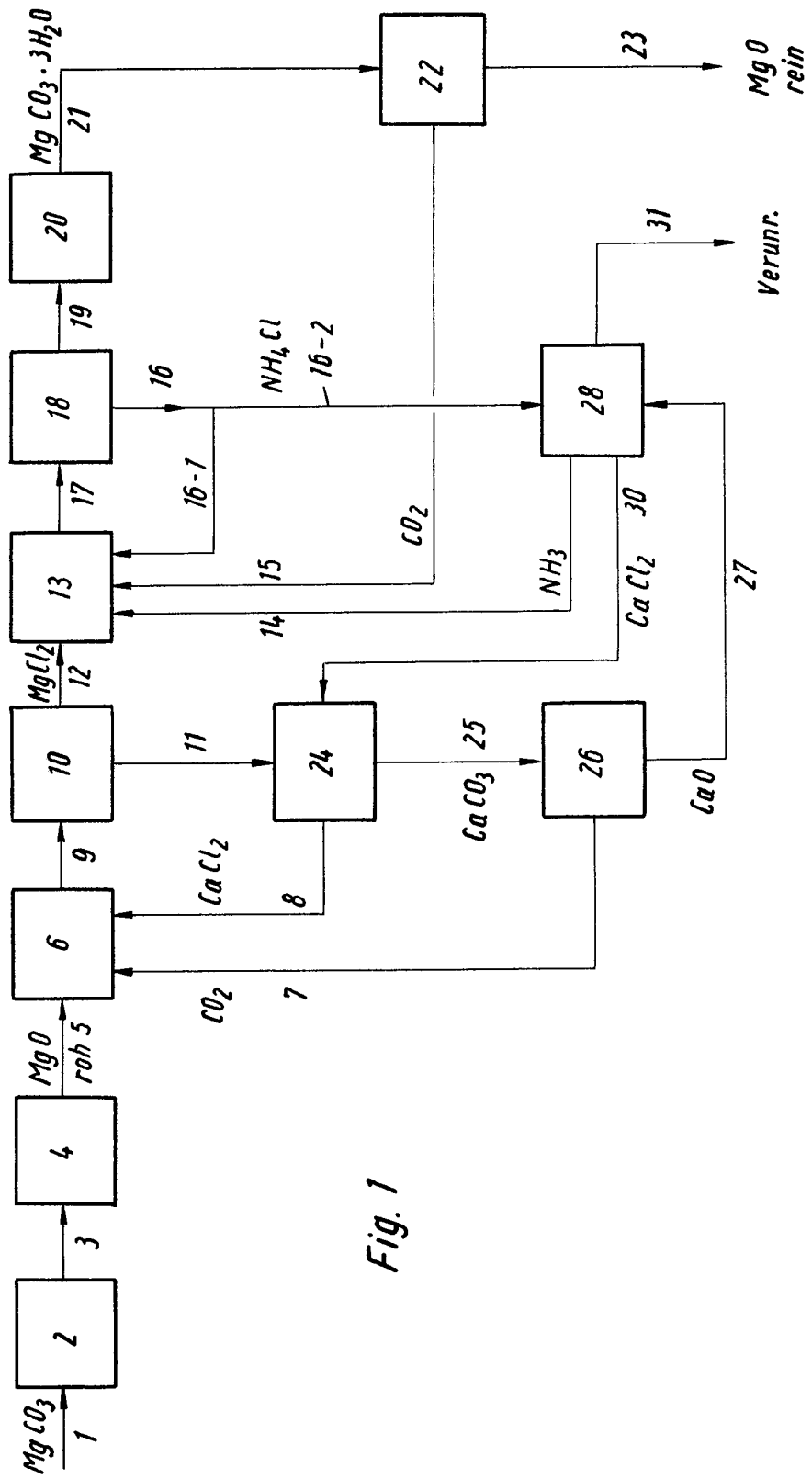


Fig. 1

