



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 132985

(51) Int. Cl.² C 01 F 5/22

(21) Patentsøknad nr. 3898/70

(22) Inngitt 15.10.70

(23) Løpedag 15.10.70

(41) Alment tilgjengelig fra 20.04.71

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 10.11.75

(30) Prioritet begjært 17.10.69, Storbritannia, nr. 51019/69

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av magnesiumhydroksyd med lavt borinnhold fra sjøvann eller annet saltholdig vann.

(71)(73) Søker/Patenthaver STEETLEY (M F G) LIMITED,
Gateford Hill, Worksop, Nottinghamshire,
England.

(72) Oppfinner BRIGGS, Charles Clifford,
North Anston near Sheffield, Yorkshire,
LYTHE, Trevor Wilkinson,
Worksop, Nottinghamshire, England.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner US patent nr. 2402959 (23-91), 2405055 (23-201),
3425804 (23-201)
Chemical Abstracts, Vol. 66 (1967) 96950 W.

132985

Oppfinnelsen dreier seg om en fremgangsmåte for fremstilling av magnesiumhydroksyd med lavt borinnhold fra saltholdig vann som saltvannsrester i saltverk eller havvann.

I teknisk målestokk fremstilles magnesiumhydroksyd fra havvann ved å behandle sjøvannet med alkali, vansligvis hydratisert kalksten eller hydratisert dolim (dolim er kalsinert eller brent dolomitt og har den kjemiske formel CaO.MgO). Hvis utfellingen av magnesiumhydroksyd gjennomføres ved likefrem tilsetning av støkiometrisk mengde hydratisert kalksten eller dolim eller mindre enn støkiometrisk mengde, vil det utfelte magnesiumhydroksyd være forurenset med bor i så store mengder at det nedsetter magnesiumhydrok-

132985

sydets anvendelse og effektivitet på mange områder som f.eks. den påfølgende fremstilling av ildfast sten med stor renhet.

Man har i praksis iaktatt at en del reduksjon i borinnholdet skjer bare ved utfelling av magnesiumhydroksydet under utgangsbetingelsene med relativt høy pH verdi. Dette er f.eks. beskrevet i "Chemical Abstracts" 66, 96950w.

Man har nå overraskende funnet at magnesiumhydroksyd med vesentlig redusert borinnhold kan fremstilles om man, etter utfellingen av magnesiumhydroksyd med alkali, vasker det utfelte magnesiumhydroksyd med en ytterligere mengde vandig alkali.

I U.S. patent nr. 2.402.959 er det beskrevet at man kan tilsette magnesiumhydroksyd til sjøvann for å absorbere bor fra sjøvannet og deretter å regenerere dette magnesiumhydroksyd ved behandling med alkali slik at det er tilgjengelig for å fjerne ytterligere mengder bor. Fra dette patent fremgår det imidlertid at bor-nivåene er relativt høye og det er ikke åpenbart at denne samme fremgangsmåte vil kunne fjerne noen vesentlig mengde bor fra magnesiumhydroksyd som er felt ut fra sjøvann eller annet saltholdig vann med meget mindre mengder bor.

I U.S. patent nr. 2.405.055 beskrives det en reduksjon mellom sjøvann og et overskudd av kalk for å forhindre borabsorpsjon. For å forhindre flokkulering kan overskuddet av kalket tilsettes i to trinn, det magnesiumhydroksyd i det første felles ut med kalkmelk og hvor det oppnås et lite overskudd av kalk, men det utfelte magnesiumhydroksyd i det andre trinn uten mellomliggende separering, blir behandlet med ytterligere kalkmelk slik at det oppnås en kalkekvivalens til et overskudd på omkring 15-30%.

Etterat bunnfallet har avsatt seg, blir dette så filtrert og vasket med vann.

U.S. patent nr. 3.425.804 beskriver en fremgangsmåte for utfelling av magnesiumhydroksyd fra sjøvann der det oppnås to typer hydroksyd, en med en relativt høy konsentrasjon av bor og en med en relativt lav konsentrasjon av bor. Her felles magnesiumhydroksyd ut fra en sats sjøvann, mens en andre sats behandles med det utfelte magnesiumhydroksyd fra den første sats og dette absorberer det oppløselige bor som er tilstede i den andre sats slik at det er en

redusert mengde bor som felles ut sammen med magnesiumhydroksyd når den andre sats behandles med alkali. Som nevnt ovenfor oppnås det en type hydroksyd som har en lav konsentrasjon av bor, men fremgangsmåten har den mangel at det samtidig oppnås en type som har en høy borkonsentrasjon.

Ifølge foreliggende oppfinnelse frembringes det en fremgangsmåte for fremstilling av magnesiumhydroksyd med lavt borinnhold fra sjøvann eller annet saltholdig vann, omfattende å behandle saltvannet som inneholder magnesium med vandig alkali for å utfelle magnesiumhydroksyd, og fremgangsmåten er karakterisert ved de trekk som fremgår av krav 1.

Det vesentlige ved foreliggende oppfinnelse i forhold til det som er kjent ifølge teknikkens stand er at det utfelte magnesiumhydroksyd vaskes med alkali, og dette resulterer meget overraskende i en reduksjon av borinnholdet i magnesiumhydroksydet, hvor som igjen har den gustige virkning at høytemperaturstyrken økes i ildfaste materialer som fremstilles fra dette magnesiumhydroksyd.

Ved behandling av saltholdig vann eller sjøvann med alkali blir dette vannet satt til alkaliet med det resultat at magnesiumhydroksydet for en stor del utfelles ved pH som ligger høyere enn ekvivalensverdien. Videre er den mengde vandig alkali som brukes for utfelling av magnesiumhydroksydet fra det saltholdige vann fortrinnsvis opptil 5% i overskudd av den støkiometriske vekt for å utfelle alle magnesiumioner som magnesiumhydroksyd.

Mer spesielt kan utfellingen av magnesiumhydroksydet fra sjøvannet eller det saltholdige vann i henhold til oppfinnelsens fremgangsmåte gjennomføres i to trinn ved (a) i alkalisk medium å blande sjøvann eller saltholdig vann med en mengde alkali i overskudd av den støkiometriske mengde for utfelling av alle magnesiumioner som magnesiumhydroksyd og deretter, (b) blande friskt sjøvann eller saltholdig vann i et enkelt trinn eller to eller flere undertrinn, idet separate mengder friskt sjøvann eller saltholdig vann tilsettes ved hvert slikt undertrinn, med alkalisuspensjonen fremstilt under trinn (a) som inneholder det utfelte magnesiumhydroksyd, for utfelling av ytterligere mengder magnesiumhydroksyd. Det alkali som brukes for utfelling av magnesiumhydroksydet ved ovenstående fremgangsmåte kan f.eks. være kalsium- eller natriumhydroksyd.

132985

Fortrinnsvis utgjør den mengde alkali som brukes under trinn (a) fra 10 til 60 vektprosent og fortrinnsvis 15 til 45 vektprosent i overskudd av den støkiometriske mengde for utfelling av alle magnesiumioner som magnesiumhydroksyd.

Under trinn (b) er den mengde saltvann som blandes med alkalisuspensjonen inneholdende magnesiumhydroksyd fra trinn (a), fortrinnsvis så stor at man innenfor \pm 5 vektprosent tilfører den støkiometriske vekt magnesiumioner som medgår for omsetning med det tilstedeværende alkalioverskudd i suspensjonen inneholdende magnesiumhydroksyd fra trinn (a). Imidlertid kan trinn (b) drives utenfor dette område hvis man tolererer en mindre økonomisk prosess eller magnesiumhydroksyd med høyere borinnhold.

Trinn (b) kan omfatte en rekke undertrinn, f.eks. fra to til fire undertrinn, idet nye mengder friskt saltvann tilsettes ved hvert slikt trinn. Imidlertid er det en fordel at den samlede mengde saltvann som har vært tilsatt, etter det avsluttende undertrinn innenfor \pm 5 vektprosent utgjør den støkiometriske vekt magnesiumioner nødvendig for omsetning med det nærværende alkali i den magnesiumhydroksydholdige suspensjon. Fortrinnsvis drives trinn (b) som et enkelttrinn eller som to undertrinn. Hvis man benytter to undertrinn, tilsettes fortrinnsvis ca. 40 til 70 % av det saltvann som skal tilsettes under trinn (b) i det første av de to undertrinn.

Det vandige alkali som brukes til vasketrinnet i henhold til oppfinnelsen kan fortrinnsvis være en vandig oppløsning av natriumhydroksyd eller kalsiumhydroksyd. I praksis gjennomføres vasketrinnet fortrinnsvis etterat magnesiumhydroksyd-fellingen er skilt fra størstedelen av det brukte saltvann hvor magnesiumhydroksydet er suspendert, idet separasjonen f.eks. foretas ved sedimentering eller sentrifugering. Fortrinnsvis er separasjonsgraden så stor at man får en suspensjon inneholdende 25 - 300 g magnesiumhydroksyd pr. liter suspensjon.

Vaskeoperasjonen gjennomføres fortrinnsvis ved å røre magnesiumhydroksydet blandet med den vandige alkali i et egnet kar, f.eks. en vasketank.

Fortrinnsvis utgjør magnesiumhydroksydinholdet i suspensjonen under vaskingen 2 - 100 g pr. liter. Suspensjonens pH under alkalivasken er fortrinnsvis mellom 11,5 og 13.

Hvis man bruker en oppløsning av kalk eller natriumhydroksyd

132985

under vasketrinnet, kan væskene derfor brukes som eller som en del av, den alkali som anvendes ved begynnelsen av prosessen for utfelling av magnesiumhydroksyd.

Produktet som fåes etter vasking med vandig alkali vil naturligvis være forurenset med alkali og det er således gunstig at produktet etter alkalivasken vaskes med vann. Sistnevnte vaskevann kan da med fordel brukes i tilsetning til alkali anvendt ved prosessens begynnelse for utfelling av magnesiumhydroksyd.

Etter vasking opparbeides magnesiumhydroksyd fortrinnsvis ved filtrering, og filtratvæskan føres tilbake til vasketrinnet.

Egenskapene av magnesiumhydroksyd når det gjelder sedimenteringshastighet, filtreringsevne og tetthet forbedres hvis utfellingen foregår ved lave reaktanskonsentrasjoner og høye konsentrasjoner av utfelt magnesiumhydroksyd. Disse forhold kan oppnås i forbindelse med fremgangsmåten ved å blande en del av den alkalivaskede magnesiumhydroksydsuspensjon fra vasketrinnet med alkaliet, eller en del av alkaliet, som skal brukes ved prosessens begynnelse før det anvendes som nevnt. Før denne blanding av magnesiumhydroksydsuspensjonen og alkali brukes for utfelling av mere magnesiumhydroksyd i prosessens begynnelse bør det gå tilstrekkelig tid til at en del av boret i magnesiumhydroksydet kan ekstraheres inn i alkaliet. Som en alternativ fremgangsmåte når man benytter tottrinnsfellingsmetoden, kan en del av magnesiumhydroksydsuspensjonen fra trinn (b) tilbakeføres for anvendelse under trinn (a). Fortrinnsvis er vektforholdet mellom den mengde magnesiumhydroksydsuspensjonen som resirkuleres til prosessens begynnelse og den mengde som føres ut og hvorfra produkt opparbeides, mellom 1:1 og 30:1.

Ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen anvendes en turbulent rørreaktor. Denne rør-turbulensreaktor består av et rør forsynt med flere innløp og et utløp, hvor alkali eller en blanding av alkali og resirkulert magnesiumhydroksyd innmates gjennom det innløp som ligger fjernest fra utløpet og saltvann innmates gjennom de resterende innløp, idet avstanden mellom sjøvannsinnløpene er så stor at det går tilstrekkelig tid ved de herskende strømningshastigheter i røret til at i det vesentlige alle magnesiumioner i en sats sjøvann utfelles som magnesiumhydroksyd før neste sats sjøvann innføres.

Ved en modifisert fremgangsmåte gjøres det bruk av magne-

132985

siumhydroksydets affinitet for bor, og med dette formål føres i det minste en del av det sjøvann som brukes i fremgangsmåten først i kontakt med magnesiumhydroksyd hvorved boret i saltvannet adsorberes på magnesiumhydroksydet og således bevirker en vesentlig reduksjon i saltvannets borkonsentrasjon. Det magnesiumhydroksyd som brukes for uttrekning av bor fra saltvannet kan være en del av det magnesiumhydroksyd som er alkalivasket eller kan være en mengde magnesiumhydroksyd som etter boruttrekning er alkalivasket for fjerning av boret og deretter resirkulert for videre boruttrekning på friskt sjøvann. Når man benytter tottrinns-utfellingen og hvis bare en del av sjøvannet skal gjennomgå boruttrekning med magnesiumhydroksyd, er denne del fortrinnsvis det sjøvann som anvendes under trinn (b) og som blandes med alkalisuspensjonen inneholdende magnesiumhydroksyd fra trinn (a) i fellingen. Boret i det magnesiumhydroksyd som er anvendt for uttrekning av bor fra sjøvannet fjernes lett, i det minste størstedelen, ved utvasking med alkali.

Det magnesiumhydroksyd som fremstilles ifølge fremgangsmåten, kan brennes til aktivt magnesiumoksyd egnet for mange formål, som f.eks. som fyllstoff og som mellomprodukt for fremstilling av magnesiumsalter. Det kalsinerte magnesiumoksyd kan også pallettiseres og dødbrennes eller bare dødbrennes til dødbrent magnesiumoksyd med stor renhet egnet for fremstilling av ildfaste former.

De følgende ikke-begrensede eksempler skal illustrere fremgangsmåten og de anførte mengder er på vektbasis.

Eksempel 1

Til en første reaksjonstank ble det innmatet oppslemmet dolim og saltvann i mengdeforhold som ga 25% overskudd av alkali i forhold til støkiometrisk mengde for utfelling av saltvannets magnesiuminnhold som magnesiumhydroksyd. Likeledes ble det innmatet resirkulert væske inneholdende utfelt magnesiumhydroksyd. pH i første reaksjonstank var ca. 12,2. Ved analyse fant man at magnesiumhydroksydet i tanken inneholdt 0,04 deler B_2O_2 pr. 100 deler MgO. Den resirkulerte magnesiumhydroksyd inneholdt 0,05 deler B_2O_3 pr. 100 deler MgO.

Materialet fra øverste reaksjonstank ble innmatet i en sekundær reaksjonstank sammen med mere saltvann slik at alkalioverskuddet i blandingen fra første reaksjonstank ble brukt for utfelling av alle magnesiumioner i det tilsatte saltvann som magnesium-

hydroksyd. pH i sekundærtanken var ca. 10,8 og magnesiumhydroksydet i tanken inneholdt 0,18 deler B_2O_3 pr. 100 deler MgO.

Materialet fra den andre reaksjonstanken ble overført til en sedimenteringstank hvorfra man fikk en oppslemning med et tørrstoffinnhold på 130 deler MgO pr. liter. Oppslemningen ble blandet med natriumhydroksyduppløsning i en vasketank hvor tørrstoffinnholdet var 25 deler MgO pr. liter og pH lik 13,0. 20 vektspersent av den vaskede oppslemning ble filtrert og resten brukt til erstatning av resirkulasjonsmaterialet som ble innmatet til første kar. Det filtrerte magnesiumhydroksyd inneholdt etter vasking med vann på filteret bare 0,5 deler B_2O_3 pr. 100 deler MgO.

Eksempel 2

Saltvann ble innmatet i et kar med røreverk gjennom et perforert rør som stakk ned i karet, mens en ekvivalent mengde lesket kalk ble innført gjennom et annet rør med bare en åpning i den ene enden. På denne måten ble saltvannet virkningsfullt tilsatt i økende porsjoner til alkaliet, hvilket bevirket at magnesiumhydroksydet før størstedelen ble utfelt ved høyere pH enn ekvivalentverdien. Magnesiumhydroksyd-opslemningen som dannet seg ble ført til et sedimenteringskar hvor magnesiumhydroksydet ble skilt fra det brukte saltvann. Magnesiumhydroksydet ble vasket ved oppslemning med vandig kaustisk soda og man fikk en oppslemning som inneholdt 5 g pr. liter MgO ved pH 12,0. Før vasking med alkali inneholdt magnesiumhydroksydet 0,22 vektspersent B_2O_3 og etter vasking inneholdt det bare 0,13 % B_2O_3 .

Eksempel 3

Frengangsmåten fra eksempel 2 ble gjentatt med kaustisk soda for utfelling av magnesiumhydroksydet. Før vasking med alkali inneholdt magnesiumhydroksydet 0,35 vektspersent B_2O_3 og etter vasking bare 0,08 vektspersent B_2O_3 .

Eksempel 4

Saltvann ble blandet med hydratisert dolim i en mengde på ca. 5,7 g dolomittoksyd pr. liter sjøvann i et kar med røreverk. Hydroksydet ble innført i karet gjennom et vertikalt rør og sjøvannet innført tangensielt gjennom karetts side nær toppen. Et rør fra reaksjonskaret overførte magnesiumhydroksyd-opslemningen til en sedimenteringstank hvor magnesiumhydroksyd ble skilt fra det brukte

132985

8

saltvann. Magnesiumhydroksydet inneholdt 0,17 vektspersent B_2O_3 og etter oppslemming med vandig natriumhydroksyd til en oppslemming inneholdende 5 g pr. liter MgO ved pH 12,0 fikk man etter tre timer et magnesiumhydroksyd inneholdende 0,13 % B_2O_3 . Dette magnesiumhydroksyd ble deretter vasket med vann for å fjerne Na og andre forurensende ioner. Vaskevannet fra natriumhydroksydvasken ble blandet med den leskende dolim.

Eksempel-5

Man gjentok fremgangsmåten fra eksempel 4, men benyttet denne gang kaustisk soda i stedet for lesket dolim. Før vasking inneholdt magnesiumhydroksydet 0,34 % B_2O_3 og etter vasking 0,18 % B_2O_3 .

Eksempel 6

Man gjentok fremgangsmåten fra eksempel 2, men benyttet 3 % overskudd av lesket kalk i forhold til ekvivalentmengden. Borinnholdet iden utfelte magnesiumhydroksyd etter vasking med alkali var 0,10 %. Ved videre vasking med vann, filtrering og brenning ved $900^{\circ}C$ fulgt av pellettisering og dødbrenning, var egenvekten for det fremstilte NgO 3,38 sammenliknet med en egenvekt på 3,33 for magnesium ifølge eksempel 2.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av magnesiumhydroksyd med lavt borinnhold fra sjøvann eller annet saltholdig vann, omfattende å behandle saltvannet som inneholder magnesium med vandig alkali for å utfelle magnesiumhydroksyd, k a r a k t e r i s e r t v e d at utfellingen av magnesiumhydroksyd fra saltoppløsningen utføres i følgende trinn:

(a) saltoppløsningen blandes med en mengde alkali som er fra 10-60 vektspersent i overskudd av den støkiometrisk nødvendige mengde for utfelling av alle magnesiumioner i saltoppløsningen som magnesiumhydroksyd og deretter,

(b) blande ny saltoppløsning i i det minste ett ekstra trinn med alkalisuspensjonen inneholdende det utfelte magnesiumhydroksyd, dannet ifølge trinn (a), for å utfelle magnesiumhydroksyd fra den friske saltoppløsning; separate mengder av frisk saltoppløsning tilsettes ved hvert slikt tilleggstrinn, idet den totale mengde frisk saltoppløsning som tilsettes under trinn (b),

er slik at det tilveiebringes \pm 5 vekts-% av den støkiometriske mengde av nødvendig magnesiumioner til å reagere med overskuddalkali tilstede i suspensjonen inneholdende magnesiumhydroksyd resulterende fra trinn (a), idet brukt saltoppløsning separeres fra det utfelte magnesiumhydroksyd for å gi en konsentrert suspensjon inneholdende fra 25 til 300 g magnesiumhydroksyd pr. liter suspensjon, vandig alkali tilsettes til den konsentrerte suspensjon og utfelt magnesiumhydroksyd vaskes i den konsentrerte suspensjon med det tilsatte vandige alkali, og deretter adskilles vasket magnesiumhydroksyd fra den konsentrerte suspensjon.

2. Fremgangsmåte ifølge krab 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at deler av den konsentrerte magnesiumhydroksydsuspensjon hvortil det er tilsatt alkali, tilbakeføres fra vasketrinnet og blandes med det alkali som er benyttet for å felle ut magnesiumhydroksyd fra saltoppløsningen.