



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 299 875 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 01 F 5/10

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD C 01 F / 333 135 7	(22)	29.09.89	(45)	14.05.92
(71)	VEB Kombinat KALI, Schacht II, O - 5400 Sondershausen, DE				
(72)	Döring, Günter, Dipl.-Chem.; Kahle, Klaus, Dr. Dipl.-Ing.; Krauke, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Tober, Richard; Jung, Cornelia, Dipl.-Ing.; Pfuiffer, Joachim, Dipl.-Ing., DE				
(73)	Kali-Südharz AG Sondershausen, Postfach 29, O - 5400 Sondershausen; Kalibetrieb Zwieltitz, Werk Teutschenthal, O - 4222 Teutschenthal, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung von brikettierfähigen MgO-Strukturen				

(55) Magnesiumoxid; Herstellung; Verfahren; Pyrolyse; Brikettierung; Sprühröstoff; CaCl_2 ; MgCl_2 -Konzentration
(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines brikettierfähigen Magnesiumoxidpulvers, welches auf dem Wege der thermischen Zersetzung gewonnen und in mehreren Stufen weiterverarbeitet wird. Ziel und Aufgabe der Erfindung bestehen in der Beseitigung der stoffbedingten Brikettierschwierigkeiten von aus Sprühröstoffen gewonnenen MgO-Pulvern. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die der Pyrolyse zugeführte MgCl_2 -Lösung mit CaCl_2 ein Überschuß von 2–10 g/l in der resultierenden Lösung entsulfatisiert und das entstehende MgCl_2 -haltige MgO-Pyrolyseprodukt mit Wasser zu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hydratisiert wird, wobei durch Zugabe von Hydroxylionen die Zusammensetzung der wäßrigen Phase so einzustellen ist, daß MgCl_2 -Konzentrationen von 0,2 bis 5 g/l eingehalten werden und danach das $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nach bekannten Verfahren filtriert, gewaschen und kalziniert wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von brikettierfähigen MgO-Strukturen im MgCl_2 -Pyrolyseprozeß, dadurch gekennzeichnet, daß die der Pyrolyse zugeführte MgCl_2 -Lösung (Nebenbestandteile MgSO_4 , KCl , NaCl , CaSO_4) mit CaCl_2 im Überschuß von 2–10 g/l in der resultierenden Lösung entsulfatisiert und das entstehende MgCl_2 -haltige MgO-Pyrolyseprodukt mit Wasser zu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hydratisiert wird, wobei durch Zugabe von Hydroxylionen die Zusammensetzung der wäßrigen Phase so einzustellen ist, daß MgCl_2 -Konzentrationen von 0,2 bis 5 g/l eingehalten werden und danach das $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nach bekannten Verfahren filtriert, gewaschen und kalziniert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß vorzugsweise MgCl_2 -Konzentrationen von 0,2 bis 0,8 g/l eingehalten werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines brikettierfähigen Magnesiumoxiddpulvers aus Sprühröst-MgO, welches durch thermische Zersetzung von Magnesiumchloridlösung in einem Pyrolysereaktor gewonnen wurde und durch Hydratisierung und Kalzinierung in ein reines reaktionsfähiges MgO-Pulver umgewandelt, anschließend durch Brikettierung auf Walzenpressen und Sintern im Hochtemperaturschachtofen zu hochreinem MgO-Sinter weiterverarbeitet wird. Die Erfindung kann angewendet werden zur Beseitigung der bei diesem Verfahren üblicherweise auftretenden Brikettierschwierigkeiten beim kalzinierten MgO-Kauster, um eine wirtschaftliche Herstellung von MgO-Sinter nach diesem Verfahren zu sichern.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bei der praktischen Realisierung des Verfahrensweges der Herstellung von MgO-Sinter aus Sprühröstoff hat es sich gezeigt, daß die Brikettierfähigkeit des auf diese Weise über MgO-Hydratisierung und anschließende Kalzinierung hergestellten MgO-Pulvers starken Schwankungen unterlag und in der Regel viel niedriger ist, als die Brikettierfähigkeit von MgO-Pulver, gewonnen aus Meerwasseranlagen und Magnesiten (Uzberg, Neorganiceskie Materialy, UdSSR, Vol. 19, Nr. 9, S. 1318–1321; Gardner/Messing, Thermochimica Acta, Niederlande 78 [1984], S. 17–24).

Dabei wurde wiederholt festgestellt, daß trotz zeitweilig bis auf Null sinkender Brikettierausbeute weder eine nennenswerte Veränderung in der chemischen Reinheit noch in anderen meßbaren chemisch-physikalischen Qualitätsparametern beobachtet werden konnte. Die Untersuchung von Kato A. (Ceramic Bulletin Vol. Nr. 4/1987) belegt den überragenden Einfluß des Herstellungsverfahrens auf die Morphologie des MgO-Pulvers und dessen Weiterverarbeitbarkeit.

In Bewertung des Standes der Technik gibt es verschiedene Lösungsvorschläge, die eine Verbesserung des Brikettierausbringens bei MgO-Produkten, gewonnen nach dem Pyrolyseverfahren, beinhalten.

Zur Verbesserung des Brikettierausbringens wurde in DE-OS 2060089, DD-WP 74461, DE-OS 2529744, DD-WP 230522 und durch Steinicke (Christall Research & Technology Berlin: 18 [1983], S. 793–798) vorgeschlagen, ein derartiges MgO-Pulver durch Beeinflussung der Mikrostruktur so zu verändern, daß eine Verbesserung der Brikettierfähigkeit eintritt. In der technischen Ausführung ist dann die Anwendung von Schwing-Strahl- und Planetenmühlen sowie von Desintegratoren, die einen hohen Energieeintrag in das Material bewirken sollen, beschrieben. Diese Aggregate sind zumeist in ihrer Durchsatzleistung begrenzt und erfordern hohe Invest- und Betriebskosten.

Nach DD-WP 220951 wird zur Lösung des Brikettierproblems eine Intensivrührung bei 100°C im Hydratationsprozeß bei Energieeinträgen von 10 bis 100 kW/m³ vorgeschlagen, um eine mechanische Zerstörung der die Brikettierung störenden Hohlkugelstrukturen zu bewirken. Dies soll durch die Zugabe eines geringen Prozentsatzes (0,1 bis 1 %) Magnesiumhydroxid gefördert werden, welches aus MgCl_2 -Lösung durch alkalische Fällung mit NaOH frisch gefällt wird. Die Realisierung dieser Variante ist ebenfalls mit hohen Betriebskosten verbunden. Nach DD-WP 218077 wird die Aufgabe durch Umwandlung des schwer oder nicht brikettierbaren MgO-Pulvers in ein Vorgranulat unter 6–15 % Wasserzusatz bei Anwendung von Intensivmischern, was sich dann auf Walzenpressen gut brikettieren läßt, gelöst.

Vor Nachteil ist bei diesem Lösungsvorschlag, daß eine zusätzliche, die Betriebskosten belastende Verfahrensstufe erforderlich ist und daß die Verbesserung der Brikettierfähigkeit mit einem Absinken des Kornraumgewichtes beim Sinter erkauft werden muß.

Nach DD-WP 236081 wird ein Verfahren zur Herstellung eines brikettierfähigen MgO-Pulvers beschrieben, das eine totale Hydratation des Sprühröst-MgO zu MgO-Hydroxid durch die Anwendung einer Kombination von Prozeßparametern, die die Hydratisierung beschleunigen, zum Inhalt hat. Es wird beschrieben, daß ein geringer Überschuß von CaCl_2 in der im Sprühröstprozeß eingesetzten MgCl_2 -Lösung mit dazu beiträgt, die Ausbildung der die Brikettierung störenden Strukturen zu verhindern. Nach der DE-OS 2608567 ist bekannt, von einem erwünschten CaCl_2 -Gehalt in der Ausgangslösung von 10–25 g/l auszugehen. Weiterhin ist in der US-PS 3484195 offenbart, MgCl_2 -Lösungen mittels CaCl_2 zu entsulfatisieren.

Bei der praktischen Anwendung des Verfahrens nach DD-WP 236081 konnte das Brikettierproblem vom Grundsatz her jedoch nicht gelöst werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Beseitigung der bei der Brikettierung von MgO-Pulvern, die aus Sprühröstoproxiden gewonnen werden, auftretenden Brikettierschwierigkeiten. Mit der Erreichung eines hohen MgCl₂-Brikettierausbringens soll ohne die Anwendung einer zusätzlichen energieaufwendigen Verfahrensstufe die wirtschaftliche Herstellung von hochreinem und hochdichtem MgO-Sinter aus einem Sprühröst-MgO ermöglicht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, die Ausbildung der die Brikettierung störenden Strukturen ohne die Einbindung einer zusätzlichen Verfahrensstufe zu verhindern, so daß eine Brikettierung des MgO-Pulvers auf Walzen- und Brikettierpressen mit hohem Brikettausbringen gegeben ist.

Die Erfindung löst die Aufgabe ausschließlich durch gezielte Veränderungen in der Prozeßführung.

Es wurde gefunden, daß sich gut brikettierbare MgO-Strukturen ausbilden, wenn die auf 540–560 g/l MgCl₂ aufkonzentrierte MgCl₂-Lösung vor der thermischen Zersetzung im Pyrolysereaktor durch Zusatz von Kalziumchloridlösung entsulfatisiert wird und die Umsetzungsreaktion so geführt wird, daß die MgCl₂-Lösung nach der Entsulfatisierung einen CaCl₂-Überschuß von 2–10 g/l aufweist.

In der Prozeßstufe Hydratisierung ist das reale Stoffsystem durch die Anwesenheit folgender Ionen und Feststoffe charakterisiert, da eine vollständige Aufspaltung des MgCl₂ zu MgO und Chlorwasserstoffgas im Pyrolysereaktor nicht erfolgt: Mg⁺⁺, Cl⁻, OH⁻, Mg(OH)₂, CaSO₄.

In Abhängigkeit von der Schwankung der chemischen Zusammensetzung des Sprühröstoproxides ändern sich die Ionenverhältnisse bei der Hydratisierung des MgO zu Mg(OH)₂ in der Lösung. Es sind je nach Mg⁺⁺ und OH⁻-Überschuß im System merkliche Beeinflussungen auf der Mikro- und Makrostruktur zu verzeichnen. Es wurde überraschend gefunden, daß die für eine gute Brikettierbarkeit stofflichen Bedingungen nur dann gegeben sind, wenn die Hydratisierungsbedingungen so eingestellt werden, daß die resultierende Umsetzungslösung einen MgCl₂-Gehalt von 0,2 g/l bis 5 g/l, vorzugsweise 0,2–0,8 g/l aufweist. Um in diesem Bereich den Prozeß ablaufen zu lassen, muß erfindungsgemäß das ungespaltene MgCl₂ im Sprühröstoproxid (max. 5% MgCl₂ zulässig) während der Hydratisierung durch Zusatz von Hydroxylionen (KOH, Ca(OH)₂, NaOH u. a.) abgepuffert werden.

Durch diese erfindungsgemäße Prozeßführung wird die Ausbildung von für die Brikettierung schädlichen Strukturen, die sich in den Stoffsystemen MgO–Mg(OH)₂–MgCl₂–H₂O/MgO–Mg(OH)₂–MgSO₄–H₂O als Magnesiumchloridhydrate bzw. Magnesiumoxisulfathydrate ausbilden können, vermieden.

Bei der Anwendung dieser veränderten erfindungsgemäßen Prozeßführung kann selbst das Reinigungsprodukt aus dem Röstgassystem der Pyrolyse, das einen MgCl₂-Gehalt bis zu 20% aufweisen kann, wieder dem Verarbeitungsprozeß zugeführt und in brikettierfähige Strukturen überführt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten brikettierfähigen Strukturen werden auch bei der Kalzinierung des Mg(OH)₂ zu MgO-Kauster nicht zerstört, so daß den Brikettierwalzenpressen ein gut brikettierfähiges MgO-Pulver zugeführt werden kann. Die erfindungsgemäße Lösung wird im folgenden Ausführungsbeispiel näher erläutert:

Ausführungsbeispiel 1

20 m³ Edelsole der Zusammensetzung

436 g/l MgCl₂, 23,8 g/l MgSO₄, 1,9 g/l KCl, 5,4 g/l NaCl

mit einer Dichte von 1,33 g/cm³ werden mit 1,78 m³ einer 25%igen CaCl₂-Lösung (Dichte 1,23 g/cm³) bei einer Temperatur von 45°C zur Reaktion gebracht.

Dabei entstehen 640 kg Gips, der abfiltriert wird, mit 43,9% anhaftender Lösung und 21,0 m³ entsulfatisierter Lösung der Zusammensetzung

423 g/l MgCl₂, 1,8 g/l KCl, 5,0 g/l NaCl

1,5 g/l CaSO₄, 5,0 g/l CaCl₂, Dichte 1,308 g/cm³

Die entsulfatisierte Lösung wird anschließend mit Ionenaustauscherharzen entbort und der Pyrolyse zugeführt. Sie wird aufkonzentriert und thermisch gespalten. Dabei entstehen 4115 kg Sprühröstoproxid der Zusammensetzung:

MgO	90,05%
MgCl ₂	3,16%
KCl	0,92%
NaCl	2,55%
CaCl ₂	2,55%
CaSO ₄	0,77%
Schüttgewicht	610 g/l.

Das Sprühröstoproxid wird in der Hydratisierstufe mit 10,91 m³ vollentsalztem Wasser suspendiert und im Temperaturbereich von 85–94°C bei einer mittleren Verweilzeit von 12 Stunden umgesetzt. Durch Zugabe einer äquivalenten Menge Hydroxylionen (Kalziumhydroxid, Kali- oder Natronlauge) wird in der die Reaktion verlassenden Flüssigkeit die MgCl₂-Konzentration so eingestellt, daß sich in der Umsetzungslösung ein resultierender Gehalt an MgCl₂ von 0,5 g/l einstellt.

Das entstehende Hydroxid weist einen Hydratationsgrad von 90% auf. Es wird einer zweimaligen Wäsche unterzogen, getrocknet und im Etagenofen nach bewährtem Regime kalzinert.

Dabei entstehen 3772 kg Kauster der Zusammensetzung

MgO	99,14%
CaO	0,35%

Der Kauster wird auf profilierten Walzenpressen mit einer Preßbahnbreite von 300mm und einer Linienkraft von 9,0–9,5t/cm zu Alveolen der Abmessung 30mm × 25mm × durchschnittlich 15mm (L × B × H) bzw. zu Stäbchen der Abmessung 90mm × 25mm × durchschnittlich 20mm mit einer Rohdichte von 1,9–2,1 g/cm³ verpreßt. Die Briketterzeugung einer Presse liegt zwischen 2,3 bis 3,0t/h (bezogen auf Schachtofenaufgabe).

Ausführungsbeispiel 2

1000kg des bei der Reinigung des Röstgassystems der Pyrolyse anfallenden Produktes der Zusammensetzung 45,1% MgO, 36,2% MgCl₂, 0,6% CaCl₂, 0,6% CaSO₄, 0,8% KCl, 1,3% NaCl und 14,4% Wasser werden mit 1,21m³ vollentsalztem Wasser suspendiert und im Temperaturbereich von 70–90°C bei einer mittleren Verweilzeit von 8Stunden kontinuierlich zu Magnesiumhydroxid umgesetzt. Durch Zugabe von Hydroxylionen ist der Umsetzungsprozeß sehr konsequent auszusteuern, da das MgCl₂ des Reinigungsproduktes überwiegend in Form kompliziert zusammengesetzter wasserhaltiger Oxidchloridverbindungen vorliegt, so daß in der Umsetzungslösung ein resultierender MgCl₂-Gehalt von 5g/l gehalten wird, bei einem Hydroxylionenüberschuß von 1–10g/m³. Insgesamt werden für die Aussteuerung des Umsetzungsprozesses 415l 48%iger NaOH benötigt. Das entstehende Hydroxid weist einen Hydratationsgrad von 95% auf. Es wird analog Ausführungsbeispiel 1 weiterverarbeitet zu 561kg Kauster der Zusammensetzung 98,9% MgO, 0,44% CaO. Der entstandene Kauster wird analog Ausführungsbeispiel 1 brikettiert. Die Briketterzeugung einer Presse liegt zwischen 1,5–2,0t/h (bezogen auf Schachtofenaufgabe), die Rohdichte der Briketts liegt zwischen 1,9–2,1 g/cm³.

In Betracht gezogene Druckschriften:

DD-WP 236081 C 01 F 5/10

DD-WP 220951 C 01 F 5/06

DE-OS 2608567 C 01 F 5/10

US-PS 3484195 C 01 F 5/22