



ÚRAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

**252011**  
(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 01 F 5/30

[22] Prihlásené 12 03 84  
[21] {PV 1729-84}

[40] Zverejnené 18 12 86

[45] Vydané 15 09 88

[75]

Autor vynálezu

KUFFA TARZÍCIUS ing. CSc., ŠKROBIÁN MILAN ing., KOŠICE

(54) Spôsob prípravy bezvodého chloridu horečnatého

1

2

Podstatou riešenia sú podmienky dehydratácie hexahydrátu chloridu horečnatého alebo jeho zahustených roztokov vo viacstupňovej fluidizačnej sušiarňi na mono-, resp. dihydrát a náväzná úplná dehydratácia vo fluidnej vrstve v ochrannnej atmosfére s obsahom chlóru, odchádzajúcej z elektrolýzy z výroby horčíka. Prednosť tohto spôsobu je v kvalite chloridu, rýchlosti a úplnosti dehydratácie, spojennej s úsporou mernej elektrickej energie na výrobu horčíka.

Vynález sa týka spôsobu prípravy bezvodého chloridu horečnatého z hexahydrátu alebo z roztokov chloridu horečnatého, pre účely elektrolytickej výroby horčíka.

V doterajšej technologickej praxi sa príprava chloridu horečnatého pre návaznú elektrolytickú výrobu horčíka uskutočňuje tromi spôsobmi:

1. Chloráciou oxidu horečnatého získaného z morskej vody alebo solných jazier po kalcinácii hydroxidu horečnatého, alebo chloráciou oxidu horečnatého získaného kaustifikáciou magnezitu. Chloráciou je potrebné uskutočniť pri teplotách 800–900 °C v elektrickej šachtovej peci s briketovanou vsádzkou, za použitia takmer 10 %-ného váhového prídavku redukovača.

Aby sa vyrobil čistý chlorid horečnatý, je potrebné do procesu dávať vysokočistý oxid horečnatý, pretože takmer všetky prímеси prechádzajú pri chlorácii na chloridy a spôsobujú znečistenie produktu, zväčšujú straty chlóru a spôsobujú prevádzkové problémy odstraniteľné iba po odstavení prevádzky. V procese sa spotrebuje pre výrobu 1 t materiálu 400–500 kWh elektrickej energie a 0,8–0,95 t plynného chlóru, čo značne združuje túto technológiu. Jej určité ekonomické zvýhodnenie je možné pri paralelnej výrobe titanu, pri ktorom vzniká bezvodý chlorid horečnatý ako vedľajší produkt a produkcia horčíka je obmedzená.

2. Dehydratáciou hexahydrátu na mono- resp. dihydrát chloridu horečnatého v etážových a rotačných sušiarňach, resp. za prídavku chloridu amónneho, ktorý sa pridáva do roztaveného  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  za účelom potlačenia hydrolýzy. Ďalšia dehydratácia sa realizuje v elektrickej peci z roztavenou vsádzkou vyčerpaného elektrolytu v ochrannnej atmosfére chlorovodíka, resp. rozkladajúceho sa chloridu amónneho, ktorý je potrebné zachytávať v odchádzajúcich plynách a znovu použiť na prípravu tzv. „amónneho karnalitu“ ( $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Konečná dehydratácia v elektrickej peci sa robí pri teplote 700–750 °C relatívne dlhú dobu a za prídavku chloridu barnatého, ktorý je nutný z dôvodov zvyšovania mernej hmotnosti elektrolytu dehydratujúceho iba na povrchu taveniny.

3. Spôsob podľa fy DOW Chemical (USA) sa využíva pri spracovaní morskej vody. Zo získaného hydroxidu horečnatého sa rozpúšťaním v odpadnej kyseline chlorovodíkovej pripravujú roztoky chloridu horečnatého, ktorých zahustením sa získa hexa-, resp. tetrahydrát chloridu horečnatého. Ich dehydratácia sa robí v dvoch etapách, v etážovej a rotačnej peci. Získaný produkt vo forme granúl predstavuje takmer monohydrát (s obsahom 1,25 – 1,5 mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ), z čiastočne rozloženým chloridom horečnatým na oxid horečnatý. Takýto materiál bez úplnej dehydratácie sa používa na elektrolytickú výrobu horčíka v špeciálne upravených e-

lektrolyzéroch, z ktorých odchádza zmesný plyn tvorený chlorovodíkom a chlóróm do absorpcie vodou, na prípravu lúžiacého roztoku. Hlavná nevýhoda tohoto spôsobu spočíva v tom, že prítomná voda spôsobuje čiastočný rozklad elektrolytu a zvýšenie spotreby elektrickej energie o viac ako 2 000 kWh na jednu tonu vyrobeného horčíka.

Nedostatky popísaných troch spôsobov prípravy chloridu horečnatého je možné zhrnúť nasledovne:

Prvým spôsobom sa získava najkvalitnejší chlorid horečnatý, avšak jeho výroba je veľmi nákladná a vyžaduje vysokoakostnú vstupnú surovinu, ktorá v prípade spracovávania magnezitov málokedy vyhovuje.

Aplikácie tohoto procesu v technologickej praxi je stále zriedkavejšia, a aj to častejšie vo forme tzv. „zmiešanej metódy“ spolu s výrobou titanu Crollovým postupom.

Druhým spôsobom sa pripravuje bezvodý chlorid s určitým podielom rozloženého chloridu vo forme  $\text{MgO}$ , ktorého množstvo závisí od podielu pridávaného chloridu amónneho, chloridu barnatého alebo od koncentrácie chlorovodíka používaného ako ochranná atmosféra nad roztaveným chloridom horečnatým. Úplná dehydratácia je teda spojená vždy so stratami chloridov a uskutočňuje sa so značnými nárokmi na elektrickú energiu.

Tretí spôsob využíva na čiastočnú dehydratáciu, obdobne ako v predošlom postupe, klasické sušiacie pece, v ktorých prebieha sušenie relatívne dlhú dobu (24–48 h). Elektrolyza takéhoto chloridu je energeticky oveľa nákladnejšia.

Vyššie uvedené nedostatky v podstatnej miere odstraňuje spôsob prípravy podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že hexahydrát alebo roztoky chloridu horečnatého sa dehydratujú vo fluidnej vrstve pri počiatkovej teplote 80 °C až do dosiahnutia 180 °C pri rýchlosti ohrevu 1 až 6 °C za min, pričom sa získa monohydrát chloridu horečnatého, ktorý sa ďalej dehydratuje pri teplote 210 až 260 °C vo vzdušnej atmosfére s obsahom 10 až 30 % objemových chlóru.

Uvedeným spôsobom je možné získať úplne dehydratovaný chlorid horečnatý s minimálnym podielom oxidu, za podstatne kratšie časy, ktoré by u prvej etapy aj v priemyselnom merítku nemali presúpiť 90 min. a v druhej etape 30 minút.

Na rozdiel od podobného spôsobu dehydratácie karnalitu je dôležité dodržiavanie uvedeného teplotného režimu, ktorým sa maximálne potláča možnosť hydrolýzy a zároveň nedochádza k natavovaniu povrchu materiálu vplyvom veľkého prietoku spalín. Optimálnou teplotou z hľadiska rýchlosti sušenia hexahydrátu na monohydrát sa ukázala teplota 140 °C. Ďalšia dehydratácia je z hľadiska požadovanej koncentrácie chlorovodíka alebo chlóru v ochrannej

atmosfére výhodnejšia z termodynamického aspektu, pričom sú najvhodnejšie najnižšie teploty [pri 210 °C — 6,5 % objemu chlorovodíka a 13 % objemu chlóru, pri 350 °C — 56,5 % objemu chlorovodíka a 32 perc. objemu chlóru, pri 765 °C takmer 100 perc. objemu chlorovodíka a 86 % objemu chlóru]. Z kinetického aspektu je najintenzívnejšie sušenie pri nízkych teplotách iba vo fluidných sušiarňach, takže dehydratáciou v prostredí plynov odsávaných z elektrolýzy s upraveným obsahom chlóru a teploty je možná úplná dehydratácia  $\text{MgCl}_2$  už pri teplotách do 250 °C a v podstatne kratšej dobe, bez vysokých nárokov na spotrebu elektrickej energie nevyhnutnej na ohrev vsádzky.

### Pr í k l a d

Sušenie hexahydrátu chloridu horečnatého o zrnitosti 100 % — 1 mm vo fluidnej vrstave s rýchlosťou prúdenia vzduchu 0,146 m/s a rýchlosťou ohrevu vsádzky 3 °C/min, od teploty 80 °C do teploty 180 °C, sa získal pri dobe experimentu 15 min dihydrát (72,1 %  $\text{MgCl}_2$ ) a už pri dobe 45 min monohydrát chloridu horečnatého (83,75 %  $\text{MgCl}_2$ ). Ďalšou dehydratáciou takto pripraveného monohydrátu pri teplote 250 °C po dobu 30 minút, vo vzdušnej atmosfére s obsahom 20 % chlóru, sa získal chlorid horečnatý 99,05 % s hmotnostným pomerom chlóru ku horčíku 2,87. Tento pomer je 98,5 perc. z teoretickej hodnoty (2,9) čo svedčí o tom, že podiel oxidu horečnatého vzniklého rozkladom chloridu horečnatého je vo vzorke veľmi nízky.

### P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy bezvodého chloridu horečnatého z hexahydrátu alebo z roztokov chloridu horečnatého, pre účely elektrolytickej výroby horčíka vyznačujúci sa tým, že hexahydrát alebo roztoky chloridu horečnatého sa dehydratujú vo fluidnej vrstve pri počiatočnej teplote 80 °C až do dosiah-

nutia 180 °C pri rýchlosti ohrevu 1 až 6 °C/min, pričom sa získava monohydrát chloridu horečnatého, ktorý sa ďalej dehydratuje pri teplote 210 až 260 °C vo vzdušnej atmosfére s obsahom 10 až 30 % objemových chlóru.