



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU. K PATENTU

209880

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³

C 01 F 5/06

(22) Přihlášeno 25 03 77

(21) (PV 2003-77)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 07 04 76
(A 2495/76) Rakousko

(40) Zveřejněno 31 03 81

(45) Vydáno 15 06 84

(72)

Autor vynálezu

GROHMANN HELMUT dr., ST. JAKOB BEI MIXNITZ, GRILL MICHAEL
dipl.-ing., LEOBEN (Rakousko)

(73)

Majitel patentu

VEITSCHER MAGNESITWERKE-ACTIEN-GESELLSCHAFT, WIEN
(Rakousko)

(54) Způsob výroby čistého kysličníku hořečnatého

1

Vynález se týká způsobu výroby čistého kysličníku hořečnatého ze surového magnezitu a/nebo jiných výchozích surovin obsahujících uhličitán hořečnatý, kysličník hořečnatý a/nebo hydroxid hořečnatý, které se kyselinou chlorovodíkovou převedou na roztok chloridu hořečnatého, přičemž se potom tento roztok přečistí, načež se chlorid hořečnatý přemění pyrolýzou na kysličník hořečnatý a chlorovodík.

U známých způsobů uvedeného druhu se hořečnaté výchozí suroviny, zejména přírodní surový magnezit „rozpustí“ v 18 až 20% kyselině chlorovodíkové, přičemž se uhličitán hořečnatý a jiné hořečnaté sloučeniny převedou na chlorid hořečnatý. Pouze chlorid hořečnatý je cenný pro pyrolýzu na kysličník hořečnatý a následující operaci. Kyselinou chlorovodíkovou se však rozpustí také jiné podíly výchozích surovin, které znečišťují roztok chloridu hořečnatého a musí se v průběhu pochodu oddělit. Za tím účelem se provádí před pyrolýzou čištění roztoku chloridu hořečnatého. Při čištění uvedeného roztoku chloridu hořečnatého, popřípadě rmutu chloridu hořečnatého, vznikají často, a to zejména tehdy, kolísá-li složení výchozích surovin, přičemž může zejména filtrace roztoku, popřípadě rmutu chloridu hořečnatého prováděna během čištění, podlé-

2

hat silným výkyvům narušujícím kladný průběh pochodu. Lze přitom předpokládat, že rušivé výkyvy výkonu zařízení nasazených k čištění chloridu hořečnatého jsou způsobeny podíly křemičitanů rozpuštěných kyselinou chlorovodíkovou z daných výchozích surovin a v čištěném roztoku, popřípadě rmutu chloridu hořečnatého, je přitom přítomný kolísavý podíl koloidně rozpuštěné kyseliny křemičité.

Projevují se však nepříznivě i jiné látky, vstupující do chloridu hořečnatého v průběhu rozpouštění výchozích surovin kyselinou chlorovodíkovou rozpouštěním křemičitých nerostů chloritu, ale také sepiolitu, serpentinu a jiných.

Úkolem vynálezu je tedy nalézt způsob shora popsaného druhu, u něhož jsou odstraněny uvedené obtíže, které se projevují u známých způsobů.

Způsob podle vynálezu se vyznačuje tím, že se výchozí suroviny pro rozpouštění vpraví do roztoku chloridu hořečnatého, do něhož se za silného míchání přivádí kyselina chlorovodíková a za pokračujícího míchání se nechá výchozí surovina reagovat s přídáním kyselinou chlorovodíkovou na chlorid hořečnatý, odtahuje v roztoku k dalšímu zpracování.

Opatřeními podle vynálezu lze dobře vy-

hovět uvedenému úkolu a dají se prakticky vyloučit poruchy při čištění roztoku, popřípadě rmutu chloridu hořečnatého. Příznivý účinek opatření podle vynálezu je přitom vysvětlitelný tak, že tímto postupem dochází jistě k téměř úplnému rozložení hořečnatých podílů výchozích surovin, avšak křemičité podíly výchozích surovin těmito opatřeními zůstávají téměř nerozpuštěné.

Způsob podle vynálezu se může provádět jak kontinuálně, tak šaržovitě.

Při šaržovitém provozu se ponechá, jakmile proběhne reakce výchozího materiálu vpraveného do reakční nádoby a přídavné kyseliny chlorovodíkové v požadované míře a přitom vzniklý roztok lze z reakční nádoby odtáhnout, část tohoto roztoku, popřípadě rmutu, v reakční nádobě zpět k provedení další šarže. Při kontinuálním provozu se vpravují výhodně výchozí suroviny a kyselina chlorovodíková kontinuálně do roztoku hořečnatého a roztok, popřípadě rmut chloridu hořečnatého, se odtahuje úměrně k přidávanému množství.

U způsobu podle vynálezu se ukázalo jako výhodné vnášet výchozí materiál do roztoku chloridu hořečnatého pouze pozvolna a udržovat přitom kyselou reakci tohoto roztoku.

S výhodou se udržuje obsah volného chlorovodíku v roztoku chloridu hořečnatého pod 110 g/l.

V zájmu příznivé výrobní rychlosti je výhodné, vnášeli se hořečnaté výchozí suroviny a kyselina chlorovodíková do roztoku chloridu hořečnatého současně za silného míchání.

V zájmu co nejúspěšnějšího rozložení hořečnatých složek výchozích surovin je výhodné převést roztok chloridu hořečnatého, k němuž byla přidána výchozí surovina a kyselina chlorovodíková, po částečném proběhnutí reakce z první nádoby do nejméně jedné další nádoby, v níž probíhá dále reakce mezi výchozí surovinou a kyselinou chlorovodíkovou. Přitom je rovněž výhodné vést roztok chloridu hořečnatého odtážený z první nádoby postupně dalšími nádobami, v nichž se promíchává za účelem proběhnutí reakce mezi výchozím materiálem a kyselinou chlorovodíkovou.

Zvláště výhodného průběhu pochodu se dosáhne, vedou-li se výchozí suroviny a kyselina chlorovodíková kontinuálně do kotle s roztokem chloridu hořečnatého, přičemž se částečně zreagovaný roztok chloridu hořečnatého odtahuje průběžně z uvedeného kotle a nechá se doreagovat v dalších nádobách, popřípadě kotlích, jimiž proběhne, přičemž se v každém kotli silně promíchává.

Způsob podle vynálezu je dále objasněn s odvoláním na výkres, v němž je schematicky znázorněno zařízení k provádění způsobu podle vynálezu.

Ve výkrese je znázorněno zařízení sestávající ze tří kotlů 1, 2 a 3, v nichž jsou uspořádána rychloběžná míchadla 4, 5, 6. Kotle 1, 2 a 3 jsou propojeny potrubími 7 a 8,

vycházejícími vždy z hladiny náplně kotle 1, popřípadě 2 a vedou do kotle 2, popřípadě 3. Na kotli 3 je rovněž uspořádáno potrubí 12 vycházející z hladiny plnění 11, kterým odchází vyreagovaný roztok, popřípadě rmut chloridu hořečnatého k čištění a dalšímu zpracování.

Při provozu zařízení jsou kotle 1, 2 a 3 naplněny k určité hladině náplně 9, 10 a 11 kyselým roztokem chloridu hořečnatého, který se silně míchá pomocí míchadel 4, 5 a 6. Výchozí suroviny, například surový mletý magnezit, určené k rozkladu, se přitom vnášejí kontinuálně do kotle 1 a současně se přidává do roztoku chloridu hořečnatého nacházejícího se v kotli 1, kontinuálně kyselina chlorovodíková, přičemž se přidávané množství kyseliny volí podle požadavků rozkladu. Silným mícháním roztoku chloridu hořečnatého, nacházejícího se v kotli, je jeho složení vzdor průběžnému přísunu surového materiálu v celém kotli 1 prakticky vždy stejné. Podle stávajícího přídavku nového materiálu provádí roztok chloridu hořečnatého průběžně spojovacím potrubím 7 do kotle 2, kde dochází k pokračující reakci hořečnatého výchozího materiálu a kyseliny chlorovodíkové na chlorid hořečnatý, přechází spojovacím potrubím 8 do kotle 3, kde se reakce dokončuje.

Volbou přídavného množství výchozích surovin a kyseliny chlorovodíkové, vztaženo na časovou jednotku, jakož i popřípadě ohřevem kotle 1, lze reakci v zařízení ovládat, přičemž je rovněž výhodné, že se při zpracování uhličitanu hořečnatého dá dosáhnout dobré stabilizace pracovní teploty v kotli 1 přitom se vyvíjejícím kyslíčnickem uhličitým.

Za účelem bližšího objasnění způsobu podle vynálezu jsou dále uvedeny tři příklady, přičemž je příklad 1 vztažen na dosavadní postup, zatímco příklady 2 a 3 odpovídají postupu v rozsahu způsobu podle vynálezu.

Příklad 1

Do kotle 60 l opatřeného míchadlem se naplní kyselina chlorovodíková s obsahem 206 g/l HCl a zahřeje na 90 °C, načež se dávkovacím šnekem do kotle přidává během jedné hodiny 14,22 kg surového magnezitu. Tento surový magnezit má ztrátu žíháním 47,86 hmotnostních %, obsah SiO₂ 2,93 hmotnostních %, obsah Fe₂O₃ 1,67 hmotnostních procent, obsah Al₂O₃ 0,27 hmotnostních %, obsah CaO 2,13 hmotnostních %, obsah MnO 0,14 hmotnostních %; z toho vyplývá, že tento surový magnezit obsahuje hořčík, odpovídající 45 hmotnostním % MgO. Podle toho odpovídá uvedené množství surového magnezitu stechiometricky množství magnezitu zreagovaného shora uvedeným množstvím kyseliny chlorovodíkové.

Po vnesení surového magnezitu do kyseliny chlorovodíkové se obsah nádoby ještě dvě hodiny promíchává, aby se rozkladná reakce dovedla co možná do konce. Hodnota

pH roztoku potom činí asi 1. Tento roztok, popřípadě rmut, se poté oddělí od magnezitových podílů filtrací a z filtrátu se odebere vzorek pro stanovení obsahu rozpuštěné kyseliny křemičité; v tomto případě činil obsah SiO_2 0,258 g/l.

Hodnota pH takto přečištěného roztoku se upraví přidávkou kysličníku hořečnatého na hodnotu 7, čímž dochází k vysrážení hydroxidů železa a hliníku. Vzniklý rmut chloridu hlinitého se podrobí filtračnímu pokusu ruční filtrační deskou, aby se získaly informace pro odhad filtrovatelnosti rmutu na vakuových bubnových filtrech, jelikož se používá ve velkoproduktu. Ruční filtrační deska má plochu 113 cm^2 a je opatřena filtrační plachetkou z monolitního syntetického materiálu s velikostí ok 27 mm. Za vakua 400 milimetrů rtuťového sloupce (0,53 baru) použitého pro filtraci činil filtrační výkon vztažený na 1 m^2 filtrační plochy 27,4 l/min.

Příklad 2

Obdobně jako u příkladu 1 se rozloží 14,22 kilogramu surového meгнеzitu shora uvedeného složení 60 l kyseliny solné o obsahu 206 g/l HCl. Bez oddělení nerozpuštěných zbytků od kyselého roztoku, popřípadě rmutu, se odebere z várky 30 l rmutu z nádoby jako odpad a poté se do nádoby naplní dalších 30 l kyseliny chlorovodíkové, dopravním šnekem se přidá 7,11 kg surového meгнеzitu a pokračuje v rozkladu.

Jakmile je rozklad přidaných surovin ukončen, opakuje se tento rozklad ještě čtyřikrát odebráním poloviny kyselé solanky, respektive rmutu, nacházejícího se v nádobě a přidáním nového materiálu v cyklu, pokračujícím k jeho rozkladu. Poté se dosáhne konstantního stavu pokud jde o rozpuštěnou kyselinu křemičitou.

Rovněž v posledním cyklu po naplnění 30 litrů kyseliny chlorovodíkové do reakční nádoby a před přidáním surového meгнеzitu v množství, odpovídajícím tomuto cyklu, se stanoví obsah volné kyseliny v roztoku nebo

rmutu, změřený v tomto případě 101,3 g/l.

Od posléze získaného rmutu se oddělí nerozpuštěný materiál a stanoví se obsah rozpuštěné kyseliny křemičité, přičemž zjištěná hodnota 0,123 g/l. Potom se provede obdobně jako v příkladu 1 vysrážení hydroxidů železa a hliníku zvýšením hodnoty pH a filtrační pokus ruční filtrační deskou, uvedenou v příkladu 1, přičemž za použití vakua 400 mm rtuťového sloupce (0,53 baru) činí filtrační výkon 58,57 l/min, vztaženo na 1 m^2 filtrační plochy.

Příklad 3

V tříčlenné kaskádě kotlů s míchadly, jejíž jednotlivé kotle mají užitečný obsah po 10 l se rozloží surový meгнеzit o složení uvedeném v příkladu 1 kyselinou chlorovodíkovou s obsahem HCl 206 g/l. Do nejvýše položeného kotle se potom kontinuálně přivede 10 l kyseliny chlorovodíkové a 2,37 kg meгнеzitu a z nejnižší položené nádoby kaskády se odtahuje kyselý rozložený rmut o hodnotě pH 1.

K uvedení kaskády míchaných kotlů do stavu odpovídajícího kontinuálního provozu se nejdříve množství rmutu chloridu hořečnatého, získané v počáteční době 10 hodin odstaví a posléze v následujících 6 hodinách shromáždí 60 l rmutu chloridu hořečnatého, odlétajícího z kaskády míchaných kotlů a zbaví se nerozpuštěného materiálu analogickým postupem popsáním v příkladu 1.

Poté se stanoví obsah SiO_2 ve rmutu, přičemž v daném případě činí 0,073 g/l. Dále se stanoví obsah volného HCl v ustaveném rovnovážném stavu v první nádobě kaskády míchaných kotlů, přičemž tento činí 61 ± 3 gramů/litr; obdobné stanovení hodnoty volného HCl ve druhé nádobě kaskády míchaných kotlů dává 22,6 g/l.

Poté se provede sražení hydroxidů odbobným postupem jako v příkladu 1 a konečně filtrační zkouška. V daném případě činí filtrační výkon vztažený na 1 m^2 filtrační plochy 46,01 l/min.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby čistého kysličníku hořečnatého ze surového meгнеzitu a/nebo jiných výchozích surovin obsahujících uhličitán hořečnatý, kysličník hořečnatý a/nebo hydroxid hořečnatý, které zreagují s kyselinou chlorovodíkovou na roztok chloridu hořečnatého, načež se chlorid hořečnatý převede pyrolýzou na kysličník hořečnatý a chlorovodík, vyznačující se tím, že se výchozí suroviny pro rozpuštění vpravují do roztoku chloridu hořečnatého, do něhož se za silného míchání přivádí kyselina chlorovodíková a za pokračujícího míchání se nechá výchozí surovina zreagovat s přidanou kyselinou chlorovodíkovou na chlorid hořečnatý odtahuje v roztoku k dalšímu zpracování.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se obsah volného roztoku HCl udržuje pod 110 g/l.

3. Způsob podle bodů 1 nebo 2, vyznačený tím, že se hořečnatý výchozí materiál a kyselina chlorovodíková přivádí do roztoku chloridu hořečnatého současně.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se výchozí materiál a kyselina chlorovodíková přivádějí do první nádoby obsahující roztok chloridu hořečnatého a takto vzniklý roztok se po částečně proběhlé reakci převede do nejméně jedné další nádoby, v níž reakce mezi výchozím materiálem a kyselinou chlorovodíkovou probíhá dále.

5. Způsob podle bodu 4, vyznačený tím, že

se roztok chloridu hořečnatého odtažený z první nádoby vede postupně dalšími nádobami, v nichž se promíchává k dalšímu průběhu reakce mezi výchozím materiálem a kyselinou chlorovodíkovou.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačený tím, že se výchozí suroviny a kyselina chlo-

rovodíková přivádějí do roztoku chloridu hořečnatého současně.

7. Způsob podle bodů 5 nebo 6, vyznačený tím, že se výchozí suroviny a kyselina chlorovodíková přivádějí kontinuálně do nádoby obsahující roztok chloridu hořečnatého, každá míchaných kotlů.

1 list výkresů

