

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.VI.1969 (P 134 304)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28.II.1974

Kl. 12m,5/02

MKP C01f 5/02

Współtwórcy wynalazku: Jan Przyłuski, Elżbieta Pałka

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania tlenku magnezowego o wysokiej czystości

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania aktywnego i nieaktywnego tlenku magnezowego o wysokiej czystości metodą elektrochemiczną. Nieaktywny tlenek magnezu posiada szerokie zastosowanie w przemyśle elektrotechnicznym i elektrochemicznym jako ceramiczny materiał izolacyjny znacznie przewyższający porcelanę. W przemyśle ferrytowym służy on do wytwarzania ferrytów o prostokątnej pętli histerezy jako elementów pamięci w elektronicznych maszynach cyfrowych.

Aktywny tlenek magnezowy stosuje się jako katalizator w procesach uwodornienia, kondensacji, konwersji i innych. Najistotniejszy wpływ na przydatność do celów izolacyjnych jak również do katalizy ma wpływ czystość tlenku (śladowe ilości niektórych zanieczyszczeń często całkowicie wykluczają stosowanie go do tego rodzaju produkcji) oraz jego budowa krystaliczna. Znanych jest wiele metod otrzymywania nietrwałych soli magnezu jak szczawiany, azotany lub oczyszczania minerałów zawierających tlenek magnezu takich jak brucyt, dolomit, magnezyt względnie pozostałości solanek po produkcji nawozów potasowych.

Wszystkie znane metody pozwalają na otrzymywanie tlenku magnezu o niewielkiej stosunkowo czystości zawierającego cały szereg zanieczyszczeń, a głównie tlenków metali takich jak żelazo, cynk, miedź, nikiel, chrom, kobalt, które znacznie obniżają zarówno własności izolacyjne jak i katalityczne tlenku magnezowego. Zanieczyszczenia te można usunąć jedynie drogą rozpuszczania zanieczyszczonego materiału i strącania che-

2

micznego domieszek z roztworu lub przy pomocy metod adsorpcyjnych względnie wyodrębniania w postaci związków kompleksowych. Po oczyszczeniu roztworu konieczne jest jego zatężenie i prażenie otrzymanych czystych soli magnezu ponownie do otrzymania tlenku. Tego rodzaju metody oczyszczania są niezwykle pracochłonne i kosztowne i nie we wszystkich przypadkach umożliwiają pełną eliminację zanieczyszczeń.

Otrzymany w wyniku prażenia soli magnezowych tlenek magnezowy najczęściej jest nieaktywny i nieprzydatny dla przemysłu elektronicznego jak na przykład do syntezy, ferrytów. Stwierdzono, że można uzyskać tlenek magnezu o wysokiej czystości, jeżeli metaliczny techniczny magnez podda się elektrochemicznemu roztwarzaniu w roztworze chlorku magnezowego w elektrolizerze pracującym w atmosferze powietrza lub azotu, przy czym wytrąca się na jednej z elektrod uwodniony wodorotlenek magnezu, który przeprowadza się w tlenek magnezowy drogą prażenia w temperaturze do 1000°C. W zależności od stosowanej temperatury prażenia można otrzymać tlenek w postaci aktywnej lub nieaktywnej praktycznie całkowicie pozbawiony jakichkolwiek zanieczyszczeń.

Proces prowadzi się w elektrolizerze otwartym znajdującym się w atmosferze powietrza lub też zamkniętym i przedmuchiwanym azotem. Jako anody stosuje się pręty lub płyty względnie inne kształtki z magnezu o czystości 99,8%, a jako katody blachy stalowe względnie blachy lub pręty magnezowe. Najlepsze efekty uzyskuje się przy zastosowaniu katody o powierzchni roboczej

pięciokrotnie większej od powierzchni roboczej anody jakkolwiek można stosować też elektrody o innym stosunku powierzchni. Jako elektrolit stosuje się wodny roztwór chlorku amonowego o stężeniu nie przekraczającym 3 mole/litr a najkorzystniej w granicach od 0,1 do 1 mola/litr.

Odczyn roztworu elektrolitu należy utrzymywać w granicach pH 6 do 10 jakkolwiek proces przebiega najszybciej przy pH 9,5. Roztworzenie prowadzi się przy zastosowaniu gęstości prądu anodowego 0,05—0,1 A/cm² i katodowego 0,01 do 0,1 A/cm², najkorzystniej w temperaturze 30—50°C. Produkt elektrolizy w postaci uwodnionego tlenku magnezowego może być usuwany z elektrolizera w sposób ciągły lub też okresowo. W celu zapobieżenia przedwczesnemu odrywaniu się warstewki tlenku magnezowego, anody najkorzystniej jest otoczyć woreczkami z tkaniny filtracyjnej odpornej na środowisko elektrolizy jak na przykład włókno PCW lub stylonowe. Otrzymany wodorotlenek magnezu przemywa się kilkakrotnie przez dekantację wodą destylowaną w celu usunięcia jonów chlorkowych (do 0,1% wag) przy zastosowaniu 0,16 litra wody na 1 g uwodnionej masy produktu.

Oczyszczony wodorotlenek suszy się w temperaturze 60°C, a następnie przeprowadza się w aktywny tlenek magnezowy drogą prażenia w temperaturach nie przekraczających 400°C i nieaktywny przez prażenie w temperaturze 1000°C przez okres 2—8 godzin. W trakcie prażenia korzystnym jest przedmuchiwanie komory pieca powietrzem w ilości powyżej 160 l/godz. na 100 g prażonego osadu. Tlenek magnezu otrzymywany sposobem według wynalazku jest spektralnie czysty i nadaje się zarówno do celów izolacyjnych jak też i do produkcji katalizatorów w zależności od sposobu przeprowadzania aktywacji. Metoda ta jest znacznie mniej pracochłonna.

Zawarte w roztwarzanym metalicznym magnezie zanieczyszczenia przechodzą do roztworu elektrolitu, a niewielkie ich ilości jakie adsorbują się na powierzchni wytwarzanego wodorotlenku ulegają usunięciu w trakcie jego przemywania przez dekantację. Termiczny rozkład wodorotlenku magnezowego na tlenek nie wymaga stosowania zbyt wysokich temperatur rozkładu. Przy rozkładzie w temperaturze do 400°C otrzymuje się tlenek o różnej postaci w formie igieł, płytek i form nieregularnych co powoduje znaczne rozwinięcie powierzchni bardzo cenne w przypadku zastosowania produktu otrzymanego jako katalizator.

Otrzymane w tej temperaturze kryształy posiadają minimalne wymiary rzędu tysięcznych części mikrona co trudno osiągnąć innymi metodami. Prażenie w temperaturze 1000°C i wyżej powoduje wzrost kryształów i otrzymanie tlenku w formie nieaktywnej. Prażenie w atmosferze gazu obojętnego wpływa bardzo widocznie na ujednorodnienie otrzymanego materiału i przyspieszenie procesu. Sposoby otrzymywania aktywnego i nieaktywnego tlenku magnezu metodą elektrochemiczną według wynalazku wyjaśniono szczegółowo na trzech załączonych poniżej przykładach:

Przykład I. Elektrolizer szklany o pojemności 10 litrów napełniono 0,3 molowym, wodnym roztworem chlorku amonowego nasyconego jonami magnezowymi. Elektrolizer był wyposażony w bełkotkę służącą do przepuszczania azotu w ilości 120 l/h. W procesie roz-

tworzano magnez o czystości 99,0%. Jako katody stosowano blachy stalowe kwasoodporne o powierzchni pięciokrotnie większej od powierzchni roboczej anody. Anodowa gęstość prądu wynosiła 0,05 A/cm², stosowany prąd 7 A, pH elektrolitu 9,5, temperatura procesu 45°C. Elektrolitę prowadzono przez 44 godziny wymieniając co 4 godziny elektrodę.

Wydajność prądowa w przeliczeniu na jon dwudodatni magnezu wynosiła 160%. Osad przemywano w celu usunięcia zaadsorbowanych chlorków wodą destylowaną w ilości 0,25 l/g rozpuszczonego magnezu. Przemity osad przenoszono do kiuwety i suszono w 60° przez 160 godzin. Metodą rentgenowskiej analizy fazowej stwierdzono, że jedyną fazą występującą w uzyskanym osadzie jest wodorotlenek magnezowy. Potencjometryczną metodą określania zawartości chlorku stwierdzono, że zawartość ich w otrzymanym osadzie wynosiła 0,08%. Badania za pomocą mikroskopii elektronowej wykazały, że uzyskany wodorotlenek jest mieszaniną płytek, igieł i innych nieregularnego kształtu kryształów o średniej wielkości ziarna od 1—3 μ.

Przykład II. Wodorotlenek magnezowy otrzymany według przykładu I prażono w temperaturze 400° w rurze kwarcowej w ciągu 2-ch godzin stosując przepływ suchego powietrza w ilości 100 l/h/100 g osadu. Uzyskany osad, jak stwierdzono metodą rentgenowskiej analizy fazowej zawierał jako jedyną fazę tlenek magnezowy. Zawartość chlorków w osadzie — 0,07%. Badanie metodą spektralnej analizy emisyjnej wykazały, że uzyskany tlenek zanieczyszczony jest śladami tytanu i wapnia, przy czym zawartości tych metali można określić szacunkowo jako 0,001% każdy. Analiza widma tlenku magnezowego w podczerwieni pozwala stwierdzić charakterystyczne, szerokie pasmo absorpcji leżące w zakresie liczby fazowej 1400—1550 cm⁻¹ i odpowiadające obecności jonu węglanowego.

Intensywność absorpcji tego pasma wynosi około 46%. Obecność węglanu magnezowego w tlenku wskazuje na silne własności adsorpcyjne tlenku, który pochłania w okresie chłodzenia dwutlenek węgla z atmosfery. Metodą mikroskopii elektronowej stwierdzono, że uzyskany produkt posiada najwyższy stopień rozdrobnienia spośród tlenków prażonych w innych temperaturach. Ziarenka tlenku o wielkości rzędu tysięcznych części mikrona tworzą szkielety przypominające kształtem substancję wyjściową.

Przykład III. Wodorotlenek magnezowy otrzymany według przykładu I prażono w temperaturze 1000° w ciągu 2-ch godzin. Uzyskany osad zawierał jako jedyną fazę tlenek magnezowy. Metodą spektralnej analizy emisyjnej stwierdzono, że tlenek jest spektroskopowo czysty. Nie stwierdzono również obecności jonów chlorkowych w osadzie. Badania widm pochłaniania w podczerwieni nie wykazały obecności jonów węglanowych. Metodą mikroskopii elektronowej stwierdzono, że duża część ziaren występuje w postaci pojedynczych kryształków o kształcie sześciennym, których wielkość jest rzędu 0,07.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania tlenku magnezowego o wysokiej czystości **znamienny tym**, że metaliczny magnez

poddaje się elektrochemicznemu roztwarzaniu w wodnym roztworze chlorku amonowego o stężeniu nie przekraczającym 3 moli/litr, korzystnie w granicach 0,1—1 mola/litr w temperaturze 30—50°C przy $\text{pH} = 6\text{—}10$, korzystnie 9,5 i anodowej gęstości prądu 0,05—0,1 A/cm², otrzymany osad wodorotlenku magnezu przemywa się przez dekantację wodą destylowaną w ilości 0,3 l/g rozpuszczonego magnezu, suszy, rozdrabnia i przeprowadza w tlenek magnezu na drodze prażenia.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że poddawany elektrolizie roztwór przedmuchuje się powietrzem lub azotem w ilości nie mniejszej niż 20 l/godz gazu na 1 litr roztworu elektrolitu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że wysuszony wodorotlenek magnezu po rozdrobnieniu przeprowadza się w aktywny tlenek przez prażenie w temperaturze 400°C przy jednoczesnym przedmuchiwaniu komory pieca suchym powietrzem w ilości nie przekraczającej 160 l/godz na 100 g suchego wodorotlenku magnezu.

10 4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że wysuszony i rozdrobniony wodorotlenek magnezu przeprowadza się w nieaktywny tlenek przez prażenie w temperaturze powyżej 1000°C.