



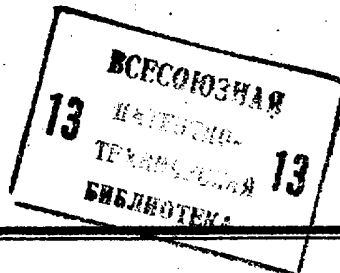
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1199196** **A**

(51)4 C 01 F 5/30, B 01 J 2/28

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ



- (21) 3430903/23-26
(22) 03.05.82
(31) P3117542.2
(32) 04.05.81
(33) DE
(46) 15.12.85. Бюл. № 46
(71) Ф.И.Гаттис Инженёрбюро (DE)
(72) Франц Йозеф Гаттис (DE)
(53) 661.8.321(088.8)
(54) СПОСОБ ПРЕДОХРАНЕНИЯ ДЕГИДРАТИРОВАННОГО ХЛОРИСТОГО МАГНИЯ ОТ ОБРАТНОЙ ГИДРАТАЦИИ (ЕГО ВАРИАНТЫ).
(57) 1. Способ предохранения дегидратированного хлористого магния от обратной гидратации, включающий гранулирование хлористого магния и нанесение на гранулы покрытия путем обработки гранул оксидом магния или оксидом кальция, или оксидом бария, или сульфатом кальция с добавлением воды.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что гранулирование проводят в присутствии воды, добавляемой в количестве, превышающем максимум на 30 мас.% то ее количество, которое необходимо для перевода окиси магния в гидроокись.

3. Способ по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что наносят покрытие толщиной 0,1 - 0,25 мм.

4. Способ предохранения дегидратированного хлористого магния от обратной гидратации, включающий гранулирование путем перемешивания хлористого магния с окисью магния при непрерывном добавлении воды в количестве, превышающем максимум на 30 мас.% то ее количество, которое необходимо для перевода окиси магния в гидроокись.

(19) **SU** (11) **1199196** **A**

Изобретение относится к общей химической технологии и касается способа предохранения дегидратированного хлористого магния от обратной гидратации.

Известно, что образующийся в больших количествах в виде отходов хлористый магний используют в качестве исходного материала для получения необходимого для различных синтезов газообразного хлористого водорода. Так, например, газообразный хлористый водород используется для получения хлора по способу с последующим получением хлористого винила на базе этилена, а также при синтезе хлористого винила из ацетилена. В больших количествах хлористый магний используется в качестве исходного материала при получении металлического магния путем электролиза расплава.

Недостатком хлористого магния при использовании его для этих целей является высокое содержание в нем кристаллизационной воды (6 молекул H_2O на молекулу $MgCl_2$), которая при гидропиролизе хлористого магния уносится вместе с хлористым водородом в виде паров, а при конденсации растворяет соответствующее количество последнего с образованием раствора соляной кислоты. В результате образования соляной кислоты, с одной стороны, теряется соответствующее количество (до 66%) целевого продукта газообразного хлористого водорода. С другой стороны, эта кислота (по крайней мере в образующихся количествах) представляет собой уже не пригодные для какого-то другого использования, не подлежащие хранению и загрязняющие окружающую среду отходы. Поэтому хлористый магний дегидратируют до дигидрата. В результате содержание в нем кристаллизационной воды снижается до уровня, который позволяет использовать его в процессе гидропиролиза с образованием хлористого водорода и окиси магния или для получения металлического магния путем электролиза. При этом количество образующего водного раствора соляной кислоты соответственно снижается до малых значений.

Недостатком указанного способа является очень большая гигроскопичность дегидратированного хлористого магния, вследствие чего при хране-

нии такого хлористого магния на открытом воздухе из-за поглощения им влаги из атмосферы происходит самопроизвольно обратная гидратация его с образованием шестиводного кристаллогидрата. Поэтому дегидратированный хлористый магний сразу же подвергают последующей переработке, причем предпочтительно в той же самой реакционной камере и со всеми возникающими в результате техническими проблемами.

Цель изобретения - создание способа, с помощью которого можно было бы получать стабилизированный дегидратированный хлористый магний, который при хранении его в течение длительного времени не подвергался бы обратной гидратации.

Суть изобретения состоит в том, что хлористый магний гранулируют и затем наносят на него покрытие из материала, обладающего сродством к воде (MgO , CaO , BaO или $CaSO_4$).

С помощью предлагаемого способа можно защитить дегидратированный хлористый магний от доступа к нему влаги при длительном хранении на открытом воздухе и тем самым предотвратить обратную дегидратацию, т.е. стабилизировать его. В результате отпадает необходимость в немедленной переработке его сразу же после дегидратации или в создании дорогостоящих хранилищ, можно например, создавать большие запасы хлористого магния, а также транспортировать его в другие места для дальнейшей переработки.

Для нанесения покрытия можно использовать любой подходящий для этой цели материал, не оказывающий отрицательного воздействия при последующей переработке стабилизированного таким образом хлористого магния. Наиболее подходящим для нанесения покрытия материалом является окись магния, обладающая большим сродством к воде и образующая при взаимодействии с ней гидроокись магния. Окись магния можно наносить на частицы хлористого магния как в барабане для гранулирования, так и на тарелках гранулятора. Кроме того, будучи близкой по свойствам к хлористому магнию, она не оказывает вредного влияния при последующей переработке последнего. Это относится как к гидропиролизу хлористого магния с последующим синтезом хлористо-

го винила, так и электролизу его расплава при получении металлического магния. При этом установлено, что покрытие из окиси магния чрезвычайно эффективно и в течение длительного времени защищает покрытие его частицы хлористого магния от обратной гидратации за счет того, что она сама химически связывает необходимое для грануляции количество воды и после окончания гидроксирования препятствует дальнейшему поглощению воды из атмосферы, в частности, предотвращает доступ влаги к покрытым ее частицам хлористого магния, причем при этом отсутствует переход влаги от материала покрытия к находящимся под покрытием частицам хлористого магния.

Покрытие может иметь любую толщину. Предпочтительно однако, чтобы толщина его была как минимум 0,1 мм. При использовании хлористого магния с размером гранул 5 мм такой толщины покрытия соответствует расход окиси магния 10-12% от веса хлористого магния. Уже при такой толщине покрытия хлористый магниевый может храниться более двух месяцев, причем количество поглощаемой им за это время воды значительно меньше 2,5 мас.%. С ростом толщины покрытия существенно улучшаются достигаемые результаты. Так, при толщине покрытия 0,3 мм длительность хранения возрастает до шести месяцев, причем при этом не наблюдается поглощение хлористым магнием значительных количеств воды. Нанесение покрытий с большей толщиной не приводит к увеличению длительности хранения, а последующая переработка гранул с толстым покрытием затруднительна.

Для нанесения покрытия в качестве исходного материала можно использовать предварительно гранулированный хлористый магниевый или порошкообразные материалы, которые последовательно загружают в установку для гранулирования. Установлено, что и при использовании смеси порошкообразных материалов, при добавлении к ней необходимой для гранулирования воды в одну стадию образуется гранулят с покрытием, причем ядро образующихся гранул состоит из дегидратированного хлористого магния, а их верхний слой исключительно из гидроксированной

окиси магния, не содержащей примесей хлористого магния.

Поглощаемое при этом хлористым магнием небольшое количество воды можно рассматривать как поглощенную хлористым магнием в процессе гранулирования кристаллизационную воду до образования целевого кристаллогидрата, которая была потеряна им на предшествующей стадии дегидратации (больше нужного количества).

Необходимую для нанесения покрытия окись магния можно вводить в виде сухого или частично (до 50%) гидроксированного порошка. В процессе гранулирования или соответственно образования покрытия предпочтительно при непрерывном добавлении воды происходит полное гидроксирование ее. При этом желательно, чтобы общее количество добавляемой воды максимум на 30, предпочтительно на 10-20 мас.%, превышало бы количество, стехиометрически необходимое для перевода окиси магния в гидроксид. Этот избыток воды способствует процессу агломерации порошкообразных материалов и ускоряет его.

Пример 1. В качестве исходного предварительно гранулированного дигидрата хлорида магния используется имеющийся готовый продукт.

В грануляционный барабан загружают 100 кг гранулированного дигидрата хлористого магния (МДГ) состава $MgCl_2 \cdot 1,5-2,5 H_2O$ с размером гранул 5 мм. При вращении барабана в него загружают 11 кг окиси магния и перемешивают 5-10 мин, после чего 3-4 мин вводят в него путем разбрызгивания 6,5 кг воды (30% избытка по сравнению с количеством, необходимым для образования $Mg(OH)_2$). Процесс образования покрытия заканчивается после обработки в течение еще 10-15 мин. В результате получают гранулы с покрытием из гидроксидов магния толщиной около 0,1 мм, обладающим высокой механической прочностью. Увеличение веса за счет водопоглощения 10 проб при хранении их на открытом воздухе при 18-22°C и средней относительной влажности воздуха 80% за шесть недель находится в пределах 1,8-2,2 мас.%, что в среднем составляет 2,0 мас.%.

В случае, если применяют другие средства для покрытия, добавляют вместо 11 кг MgO или 15,3 кг CaO , 41,8 кг BaO , или 37,2 кг $CaSO_4$ и проводят способ, как указано в этом примере.

Пример 2. В грануляционный барабан загружают 100 кг порошкообразного МДГ и 27,5 кг сухой порошкообразной окиси магния и тщательно перемешивают смесь 5 мин. Затем 5-6 мин вводят в него путем равномерного распыления 15 кг воды (12,5 кг + 2,5 кг избытка). В результате получают гранулы с шарообразным ядром агломерата хлористого магния примерного состава $MgCl_2 \cdot x \cdot 2,5 H_2O$ и внешней оболочкой из окиси магния тол-

щиной примерно 0,25 мм. При хранении в течение 3 мес в открытом сосуде при 18-22°C и относительной влажности воздуха 80% увеличение веса 10 проб за счет поглощения влаги составляет 1,75-2,1 мас. %.

Пример 3. В грануляционный барабан, как и в предыдущем примере, загружают 100 кг МДГ и 13,5 кг гидратированной на 50% окиси магния. После перемешивания смеси в барабан вводят в течение 3-4 мин путем распыления на контактные стенки 4 кг воды. Обработку продолжают еще 10-15 мин. В результате получают гранулы такого же размера и обладающие такими же свойствами, как и в примере 1.

Составитель Р. Горянинова

Редактор М. Келемеш

Техред Т. Фанта

Корректор Л. Пилипенко

Заказ 7743/62

Тираж 461

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4