

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

62199

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17.IV.1967 (P 120 053)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.II.1971

Kl. 12 m, 5/06

MKP C 01 f, 5/06

UKD

Twórca wynalazku: Kazimierz Kaniok

Właściciel patentu: Kopalnia Soli „Kłodawa” Przedsiębiorstwo Państwo-
we, Kłodawa (Polska)

Sposób wytwarzania tlenku magnezu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tlenku magnezu na drodze termicznej z kopalin solnych, zawierających rozpuszczalne w wodzie sole magnezowe, jak karnalit i kizeryt, zwłaszcza przy ograniczonym ich wydobyciu.

Stosowane w przemyśle sposoby otrzymywania tlenku magnezu nie wykorzystują możliwości zwiększenia jego produkcji w przypadku ograniczenia bazy surowcowej kopalin solnych zawierających sole magnezowe, względnie nastawione są głównie na eksploatację zasobów węglanowych surowców magnezowych, jak magnezyt, dolomit bądź magnezu oceanicznego.

Znane dotychczas szerzej sposoby przeróbki surowca dolomitowego, polegają głównie na selektywnym rozpuszczaniu dolomitu prażonego lub surowego w kwasie azotowym, siarkowym lub solnym i wytrącaniu wodorotlenku magnezu prażonym dolomit lub mleczkiem wapiennym. Ubocznie otrzymuje się roztwory rozpuszczalnych soli wapniowych lub gips odpadowy. Inny sposób przewiduje karbonizację zawiesiny wodorotlenków magnezu i wapnia, celem oddzielenia jonu magnezowego w postaci bardziej rozpuszczalnego kwaśnego węglanu $Mg(HCO_3)_2$. Znana jest również regeneracja chlorku magnezu przez traktowanie roztworu $CaCl_2$ zawieszoną prażonego dolomitu i dwutlenkiem węgla. Jon magnezowy zawarty w wodzie morskiej wytrąca się w postaci wodorotlenku magnezowego mleczkiem wapiennym lub kalcynowanym dolomit.

2

Wadą powyższych sposobów jest konieczność operowania dużymi objętościami rozcieńczonych roztworów i występowanie niekorzystnych dla gospodarki wodnej ścieków chlorku wapnia.

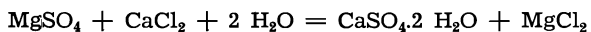
5 Zamierzeniem wynalazku jest umożliwienie pełnego wykorzystania solnych surowców magnezowych, zarówno chlorkowych jak i siarczanowych. Nie otrzymuje się przy tym, mimo zwiększenia produkcji tlenku magnezu, dodatkowych ilości kłopotliwych ścieków chlorku wapnia w wyniku rozpuszczania dolomitu w kwasie solnym. Zgodnie z przytoczonym ideowo-technologicznym schematem procesu, uzyskany w zwiększonej ilości wsadowy chlorek magnezu podlega dalszej przeróbce termicznej na tlenek magnezu i chlorowodór.

15 W przypadku eksploatacji i przeróbki surowca karnalitowego zawierającego średnio 41,4% karnalitu, 9,3% kizerytu oraz 44,7% soli kamiennej, uzyskać można na drodze termicznego rozkładu karnalitowego chlorku magnezu suszonego, tlenek magnezowy hutniczy o zawartości około 96% MgO . Przy kompleksowej przeróbce 22 jednostek wagowych karnalitu, obok jednej jednostki wagowej tlenku magnezu, uzyskuje się 1,67 jednostek wagowych 100% HCl .

25 Zawarty w surowcu kizeryt w toku wstępnych operacji przeróbczych, produkcji potasowych koncentratów nawozowych, przechodzi w ilości zaledwie do 20% do produktu końcowego. Pozostała ilość kizerytu przechodzi do odpadu, z czego około 60%

można odzyskać w postaci koncentratu flotacyjnego lub z hydrocyklonów, jako produkt o zawartości około 90% $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

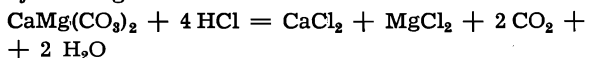
Celem przekształcenia kizerytu w chlorek magnezowy, przydatnego do dalszej przeróbki termicznej na MgO , proponuje się wytrącenie z roztworu kizerytu jonów SO_4 dolomitowym chlorkiem wapnia, w formie gipsu, w temperaturze około 90°C, zgodnie z równaniem:



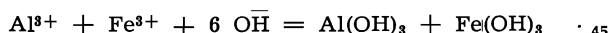
Określoną ilość nasyconego gorącego roztworu siarczanu magnezowego traktuje się równoważną chemicznie ilością stężonego roztworu chlorku wapnia i chlorku magnezu, otrzymanego przez rozpuszczenie surowego dolomitu mielonego w obiegowym kwasie solnym z termicznego rozkładu chlorku magnezu. Dla strącenia wprowadzonych do procesu jak wyżej ilości siarczanów potrzeba 0,798 jednostek wagowych 100% HCl . Pożądane stężenie roztworu siarczynu magnezu wynosi 35% MgSO_4 .

Dla przygotowania roztworu strącającego jony siarczanowe stosuje się surowy dolomit, rozdrobiony do ziarna o średnicy poniżej 0,5 mm, o przeciętnym składzie chemicznym, np.: 30% CaO , 20% MgO , 3% SiO_2 , 1% Al_2O_3 , 2% Fe_2O_3 .

Rozpuszczanie dolomitu przeprowadza się ciepłym kwasem solnym 30% HCl o temperaturze 60°C, w kwasoodpornym reaktorze hermetyzowanym. Zachodzi tu chemiczna reakcja dekarbonizacji według równania:



Uzyskany roztwór chlorków ziem alkalicznych uwalnia się na gorąco w temperaturze 80–100°C w mieszalniku ogrzewanym parą bezpośrednią od soli glinu i żelaza, przez wytrącenie wodorotlenków tych metali prażonym w 900°C dolomitom gaszonym według równania:



Po przesączeniu, zgodnie ze schematem technologicznym, roztwór dolomitu miesza się w zbiorniku z mieszałem, z roztworem kizerytu w temperaturze około 90°C i po upływie około 30 minut wytrącony gips odsadza się na prasach filtracyjnych lub filtrach bębnowych i przemycza wodą.

Dla uzyskania w roztworze 0,798 jednostek wagowych chlorku wapnia należy wprowadzić do procesu 1,34 jednostki wagowe dolomitu o podanym wyżej składzie, oraz 1,01 jednostki wagowej 100%-owego kwasu solnego obiegowego o stężeniu około 30% HCl . Roztwór zawierający również obok chlorku wapnia 0,636 jednostek wagowych MgCl_2 , wykazuje stężenie około 38% chlorków, przy łącznej masie 6,47 jednostek wagowych.

Po przereagowaniu z siarczanem magnezu, roztwór dolomitu zawiera 23 — 26% MgCl_2 i jest praktycznie wolny od niepożądanych dla dalszego procesu składników. Zagęszczony przez odparowanie do stężenia około 30% MgCl_2 , roztwór ten łączy się z ługami odsiarczonymi z przeróbki mokrej karnalitu i kieruje się do drugiego stopnia odparowania. Odsiarczanie ługu pokarnalitowego prowadzi się także za pomocą otrzymanego wyżej roztworu dolomitu w kwasie solnym.

Popłuczki z przemycania osadów z procesu rozpuszczania dolomitu, dla polepszenia bilansu wodnego procesu, kieruje się ewentualnie do rozkładu na zimno karnalitu surowego. Wody z przemycania osadu gipsu zawraca się natomiast do procesu przygotowania nasyconego roztworu kizerytu z jego koncentratów.

Możliwe jest również użycie tych ostatnich do wstępnego rozkładu karnalitu. Połączone roztwory 30% MgCl_2 przerabia się następnie na suchy chlorek magnezu 64%, lub w postaci stopu kieruje się do termicznego rozkładu na tlenek magnezowy i chlorowódor w piecu obrotowym lub w zawieszinie według znanych technologii.

W wyniku procesu rozkładu, w przypadku zastosowania proponowanej zmiany w sposobie przygotowania wsadowego chlorku magnezowego, można osiągnąć około 50% wzrost produkcji tlenku magnezu, bez zwiększania wydobycia surowca karnalitowego i powiększania zrzuć ścieków produkcyjnych chlorkowych. Rozkład termiczny 5,68 jednostek wagowych chlorku magnezu obok 1,536 jednostek wagowych tlenku magnezu, prowadzi do równoległego otrzymania 2,54 jednostek 100% kwasu solnego. Część kwasu w ilości 1,01 jednostek wagowych wraca do procesu roztwarzania dolomitu, nie obciążając krajowego bilansu kwasu solnego.

Odpadowy gips może służyć do celów podszadzkowych lub budowlanych. Zasadę przetwarzania złożowego siarczanu magnezowego na chlorek magnezu za pomocą roztworu dolomitu w obiegowym kwasie solnym, stosować również można w przypadku przeróbki innych kopalin solnych niekarnalitowych, zawierających Mg SO_4 , np. langbainit lub polihalit.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania tlenku magnezu na drodze termicznej z kopalin solnych, zawierających rozpuszczalne w wodzie sole magnezu, jak np. karnalit i kizeryt, zwłaszcza przy ograniczonym ich wydobyciu, **znamienny tym**, że do procesu rozkładu termicznego karnalitowego chlorku magnezu dodatkowo wprowadza się chlorek magnezu, uzyskany w wyniku wytrącenia, w temperaturze około 90°C równoważną ilością jonów wapnia, gipsu, z nasyconych roztworów pierwotnego złożowego siarczanu magnezu, za pomocą gorącego, stężonego (około 38%) roztworu dolomitu w obiegowym kwasie solnym z termolizy MgCl_2 .