

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlekningsskrift nr. 123797

Int. Cl. C 01 f 5/32 Kl. 12m-5/32

Patentsøknad nr. 1766/68 Inngitt 7.5.1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 9.11.1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 17.1.1972

Prioritet begjært fra: 8.5.1967 Japan,
nr. 28699/1967

Asahi Glass Co., Ltd.,
14, 2-chome, Marunouchi, Chiyoda-ku,
Tokyo, Japan.

Oppfinnere: Heihachiro Fukuzawa, 26, 2-chome, Daita, Setagaya-ku,
Tokyo, Kiyoaki Sese, 1, 7-chome, Minami Aoyama,
Minato-ku, Tokyo, Saizaburo Maeda, 7, 2-chome,
Izumi-machi, Suginami-ku, Tokyo, Hiromoto Mogi,
1008, Aza Tsuji, Oaza Nakai, Kokura-ku, Kita Kyushu
City og Tomoyasu Ishida, 1008, Aza Tsuji, Oaza
Nakai, Kokura-ku, Kita Kyushu City, Japan.

Fullmektig: Siv.ing. Audun Kristensen.

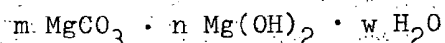
Fremgangsmåte for fremstilling av vannfritt
magnesiumklorid.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling
av vannfritt magnesium-klorid med høy renhetsgrad passende for
bruk ved elektrolytisk fremstilling av metallisk magnesium.

Oppfinnelsen angår således en fremgangsmåte for fremstilling av

123797

vannfritt magnesiumklorid fra magnesiumkarbonat og hydrogenklorid eller ammoniumklorid, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at magnesiumkarbonat med følgende sammensetning:



hvor $m = 0,75 - 0,92$, $n = 0,25 - 0,08$, $w = 0,1 - 0,24$ og $m + n = 1$ bringes i kontakt med hydrogenklorid eller ammoniumklorid i motstrøm ved en temperatur på mellom 250 og 550°C for å klorere magnesiumkarbonatet.

Det er alminnelig kjent å fremstille vannfritt magnesiumklorid ved klorering av magnesiumforbindelser som f.eks. magnesiumoksyd, magnesiumhydroksyd eller magnesiumkarbonat med klorgass. Imidlertid, ved den kjente prosess hvor klorgass anvendes som kloreringsmiddel, er det ikke bare nødvendig med en stor mengde karbon, men kloreringsreaksjonen må også utføres ved høy temperatur (se Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology" annen fullstendig reviderte utgave, bind 12, side 718).

Det magnesiumklorid som fremstilles erholdes i smeltet eller klebrig tilstand og frembyr diverse ulemper. Den smeltede eller klebrige tilstand gjør ikke bare håndteringen av materialet meget vanskelig, men en kontinuerlig gjennomføring av reaksjonen blir også umulig hvor det anvendes fluidisert eller beveget lag, og i noen tilfelle nedsettes reaksjonshastigheten for å redusere omdannelsen. For å senke reaksjonstemperaturen er det også foreslått å anvende reduserende gass istedet for en del av karbonet, men ved denne fremgangsmåte er det umulig å unngå at det fremstilte magnesiumklorid blir forurensset med karbon da reaksjonen utføres ved ganske lav temperatur.

Da videre karbon-forurensingen spiller en skadelig rolle ved den elektrolytiske fremstilling av metallisk magnesium, kreves fjernelse av karbon for å tilfredstille industriens krav.

På den annen side kan også hydrogenklorid anvendes som kloreringsmiddel. Ved fremstilling av magnesiumklorid hvor forurensing med basisk magnesiumklorid eller hydratisert magnesiumklorid kan

tolereres, kan kloreringen utføres ved hjelp av hydrogenklorid eller ammoniumklorid. Det vann som fremstilles ved omsetningen mellom hydrogenklorid og magnesiumoksyd, magnesiumhydroksyd eller basisk magnesiumklorid nedsetter imidlertid produksjonen av vannfritt magnesiumklorid. Med unntagelse av de tilfeller hvor hydrogenklorid anvendes bare som reaksjonsatmosfære, når overveiende vannfritt magnesiumklorid fremstilles ved anvendelse av hydrogenklorid, kreves følgende tilstedeværelse av et material som er i stand til å eliminere virkningen av vann, f.eks. hydrogen-sulfid, flyktig sulfid, flyktige hydroksyder eller lignende. Når det anvendes et sulfid som f.eks. hydrogensulfid eller lignende, vil reaksjonsbetingelsene videre bli vanskelige. Det kreves ikke bare et komplisert apparat for reaksjonen, av et spesielt material, men renseoperasjonen for fremstilt gass vil uungåelig bli komplisert.

Ved den foreliggende oppfinnelse anvendes et material som hydrogenklorid eller ammoniumklorid som er i stand til å danne hydrogenklorid, som kloreringsmiddel og det fremstilles vannfritt magnesiumklorid uten anvendelse av sulfid og uten at det opptrer smeltet eller klebrig tilstand for det fremstilte magnesiumklorid.

Når magnesium-klorid fremstilles ved å bringe magnesiumoksyd eller magnesiumhydroksyd i kontakt med en klorerende gass, kreves høye temperaturer og som en følge herav var det vanligvis umulig å unngå at det fremstilte magnesiumklorid smeltet eller ble klebrig, og klorering i det temperaturområde som ikke medførte smeltet eller klebrig tilstand resulterte i fremstilling av basisk magnesiumklorid.

Det er utført en lang rekke eksperimenter og forsøk for om mulig å finne magnesiumforbindelser som ikke fører til fremstilling av basisk magnesiumklorid og muliggjør fremstilling av magnesiumklorid på effektiv måte, ved å utføre kloreringen i et temperaturområde som ikke medfører smeltet eller klebrig tilstand, og det er funnet at dette kan oppnås ved anvendelse av magnesiumklorid med en spesifikk sammensetning. Det kreves herunder at temperaturen holdes så lavt som $250 - 550^{\circ}\text{C}$ for at ikke smeltet eller klebrig tilstand skal oppstå, og at reaksjonskomponentene føres i motstrøm til hverandre.

123797

Når spesielt magnesiumhydroksyd oppnådd fra sjøvann anvendes som utgangsmaterial, omdannes magnesiumhydroksyd først greit til magnesiumkarbonat uten direkte utførelse av kloreringen, og det er erkjent at dette magnesiumkarbonat ganske lett kan frembringe vannfritt magnesiumklorid ved å klorere magnesiumkarbonatet med hydrogenklorid eller ammoniumklorid.

Når magnesiumhydroksyd kloreres direkte med hydrogenklorid, utvikles en betraktelig reaksjonsvarme i trinnet for fremstillingen av basisk magnesiumklorid. I motsetning dertil, når magnesiumkarbonat kloreres, er den varmemengde som utvikles ved fremstillings-trinnet for basisk magnesiumklorid liten. Følgelig er det lett å styre reaksjonstemperaturen.

I det tilfelle hvor magnesiumkarbonat anvendes som råmaterial, oppnås de ovennevnte fordeler. I tillegg hertil, særlig i det tilfelle hvor ammoniumklorid anvendes som kloreringsmiddel, inneholder den gass som utvikles i kloreringstrinnet bare karbondioksyd og ammoniakk. Følgelig kan denne gass anvendes i en cyklisk ammoniakk-sodaprosess for fornyet fremstilling av ammoniumklorid, med det resultat at vannfritt magnesiumklorid kan fremstilles ekstremt billig.

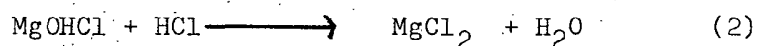
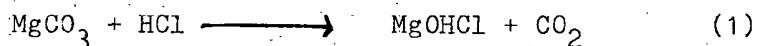
I det følgende vil hvert trinn for fremstilling av vannfritt magnesiumklorid i henhold til oppfinnelsen bli beskrevet konkret i forbindelse med anvendelse av hydrogenklorid som kloreringsmiddel.

Generelt er reaksjonen mellom hydrogenklorid og magnesiumforbindelser som f.eks. magnesiumoksyd, magnesiumhydroksyd eller $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en eksoterm reaksjon.

Grunnen til at den ovennevnte reaksjon ikke kan anvendes som grunnlag for fremstilling av vannfritt magnesiumklorid som ligger i de følgende fakta: dvs. som ovenfor beskrevet, frembringes ikke bare vann som et biprodukt, men varme-utviklingen er også høy slik at styringen av omsetningen er vanskelig.

Detaljerte studier vedrørende gjennomføring av denne reaksjon viste at i vanlige kjente prosesser, når magnesiumforbindelse og

hydrogenklorid bringes til å reagere med hverandre mer eller mindre tilfeldig, finner den eksoterme reaksjon vist i nedennevnte ligning (1) og den endoterme reaksjon vist i ligningen (2) sted parallelt og følgelig, blir ikke bare styringen av reaksjonstemperaturen vanskelig og fenomenet med partiell overhetning opptrer, men den omvendte reaksjon av reaksjonen vist i ligningen (2) opptrer også.



Når magnesiumkarbonat anvendes som magnesiumforbindelse, er ikke bare varmeverdien lav i sammenligning med det tilfelle hvor magnesiumoksyd eller magnesiumhydroksyd anvendes, men de følgende fordeler oppnås også når karbonatet bringes i kontakt med hydrogenkloridgass i motstrøm, nemlig:

(1) Da dannet magnesiumklorid først kommer i kontakt med reaksjonsgass inneholdende litt reaksjonsvann og deretter med vannfri reaksjonsgass ved enden av reaksjonsovn, blir det mulig å fremstille vannfritt magnesiumklorid selv om dette skjer ved en reaksjon hvor det dannes vann som biprodukt.

(2) Da magnesiumkarbonatets omsetning kan utføres trinnvis kan reaksjonssonen deles i en eksoterm og en endoterm sone og følgelig kan reaksjonstemperaturen lett styres.

(3) Da hydrogen-klorid-konsentrasjonen reduseres til under det halve i den sone som representeres ved ligningen 1 og hvori den eksoterme reaksjon foregår, er der ingen fare for at reaksjonen går for hurtig for seg.

(4) Da fortynnet hydrogenklorid kommer i kontakt med ny tilført magnesiumkarbonat kan omsetningen av hydrogenkloridet gjøres tilstrekkelig høy.

Videre, da styringen av reaksjonstemperaturen kan utføres ved å innstille temperaturen for kloreringsmidlet som innføres, kan f.eks.

123797

6

en kjølekappe anordnes rundt den eksotermiske sone, eller tørr luft eller inerte gasser kan blåses inn. Når en temperatur på 350°C til 550°C anvendes som reaksjonstemperatur kan reaksjonen bringes til å foregå helt uten at det opptrer smeltet eller klebrig tilstand og videre med en industrielt tilfredsstillende hastighet. Særlig gir reaksjonstemperaturer mellom 400°C og 450°C den best mulige renhet og utbytte av vannfritt magnesiumklorid.

Forholdet mellom reaksjonstemperatur og kloreringsmiddel skal beskrives i det følgende. Den mengde kloreringsmiddel som anvendes ved temperatur 250°C er to ganger den stökiometriske mengde som kreves for å omdanne magnesiumkarbonat til magnesiumklorid, den mengde som kreves ved 300°C er 1,3 ganger den stökiometriske mengde og ved temperatur 350°C er mengden lik den stökiometriske mengde.

De ovenfor beskrevne resultater oppnås når det anvendes magnesiumkarbonat med den følgende generelle formel:

$$m \text{ MgCO}_3 \cdot n \text{ Mg(OH)}_2 \cdot w \text{ H}_2\text{O}$$

hvor $m = 0,75 - 0,92$, $n = 0,25 - 0,08$,
 $w = 0,1 - 0,24$ og $m + n = 1$.

Når n er større enn 0,25, kreves det for høye temperaturer og et slikt magnesiumkarbonat kan ikke brukes. På den annen side, når w blir større enn 0,24 blir det vanskelig å oppnå magnesiumklorid i tilstrekkelig vannfri tilstand og følgelig er dette magnesiumkarbonat heller ikke brukelig. Magnesiumkarbonat med den nevnte sammensetning: $m = 0,75 - 0,92$, $n = 0,25 - 0,08$, $w = 0,1 - 0,24$ og $m + n = 1$ er spesielt egnet til å lette temperaturkontrollen og frembyr ikke noen klebrig tilstand og kloreringsreaksjonen kan således gå jevnt.

Slikt magnesiumkarbonat kan fremstilles på hvilken som helst passende måte. Da imidlertid magnesiumkilder med høy renhet blir stadig sjeldnere er det greit å fremstille magnesiumkarbonatet ved behandling av magnesiumhydroksyd (som kan fås fra sjøvann) med karbondioksyd.

Magnesiumhydroksyd som opprinnelig skriver seg fra sjøvann har et reaktivt høyt innhold av borforbindelse på grunn av at bor-forbindelser lar seg meget lett absorbere. I det tilfelle hvor magnesiumklorid fremstilles fra magnesiumhydroksyd inneholdende slike bor-forbindelser har det følgelig hittil vært betraktet som ytterst vanskelig å redusere innholdet av bor-forbindelser i en slik grad at magnesiumklorid inneholdende bor-forbindelse uten vanskeligheter kunne anvendes ved elektrolysen.

Det er imidlertid funnet at når slikt magnesium-hydroksyd omdannes til magnesiumkarbonat kan bor-forbindelsene lett fjernes ved enkel vasking eller rensing.

Ifølge de eksperimenter og studier som er utført er det imidlertid funnet at på det tidspunkt magnesiumhydroksyd omdannes til magnesiumkarbonat, kommer magnesiumhydroksydet som skal omdannes til anvendelse etter fortynning med vann, og mengden av bor-forbindelser inneholdt i det omdannede magnesiumkarbonat blir derved ytterligere redusert.

Det er således ønskelig å fortynne det magnesiumhydroksyd som skal anvendes for fremstilling av magnesiumkarbonat med vann til et innhold av fra 15 - 70 gr./l beregnet som MgO.

Grunnen til at bor-forbindelsen derved fjernes er ikke helt klart. Det antas imidlertid at på grunn av det forhold at under pH-betingelsene for CO₂-behandlingen blir bor-forbindelsene lett vasket ut, mens samtidig bor-forbindelsen frigis fra magnesiumhydroksydet ved krystalliserings-prosessen for magnesiumkarbonatet. I tillegg, i det tilfelle hvor den ovennevnte prosess anvendes, oppnås både brent kalk og CO₂-gass ved den termiske spalting av kalksten, og den brente kalk anvendes effektivt for fremstilling av magnesiumhydroksyd fra sjøvann og CO₂-gassen anvendes effektivt for CO₂-behandling av magnesiumhydroksydet og tilpassingen av den ovennevnte prosess er følgelig ytterst grei.

Ved fremstilling av selve magnesiumhydroksydet anvendes en velkjent måte hvori kalkmelk bringes til omsetning med sjøvann som er fritt for karbonation og bikarbonation, og som kalsiumhydroksyd anvendes

123797

tilstrekkelig mengder av kalkmelk eller kalkvann.

Bruken av et overskudd av kalsiumhydroksyd i forhold til magnesiumion innholdt i sjøvann, øker innholdet av kalsiumforbindelse og kalsiumion i det magnesiumhydroksyd som fremstilles. Innføringen av en stor mengde kalsium i magnesiumhydroksyd er en ulempe for elektrolysen for fremstilling av metallisk magnesium fra magnesiumhydroksyd fremstilt ved å anvende nevnte kalsium.

Følgelig bør den mengde kalsiumhydroksyd som anvendes være akkurat tilstrekkelig for å omdanne magnesiumion som normalt er tilstede i sjøvann til magnesiumhydroksyd. Den ønskelige mengde kalsium med hensyn til magnesium er vist i følgende molforhold, regnet på basis av oksyd.

CaO/MgO er fra 0,6 til 1,0.

Magnesiumkarbonat med den sammensetning som kreves for utførelse av den foreliggende oppfinnelse kan med fordel fremstilles ved hjelp av følgende prosess:

Magnesiumhydroksyd-dispersjon fremstilt ved ovennevnte prosess overføres først til $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ved å blåse CO_2 -gass inn i den, og det resulterende $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ vaskes vanlig med vann. Etter vasking av $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tørres dette og kalsineres ved 100°C til 250°C i 1 til 2 timer. For å lette håndteringen og gjennomføringen av reaksjonen på det tidspunkt når magnesiumkarbonatet kloreres med hydrogenklorid eller ammoniumklorid, er det fordelaktig å overføre magnesiumkarbonatet til granuler med størrelse fra 5 til 10 mm og tidspunktet for denne overføring er ikke kritisk, men det er fordelaktig å gjøre det for nevnte tørre- eller kalsinerings-trinn.

Ved tidspunktet for reaksjonen mellom magnesiumkarbonatet og det klorerende middel i form av hydrogenklorid eller ammoniumklorid, kan hvilket som helst passende reaksjonssystem anvendes bare det muliggjør motstrømskontakt mellom de to substanser. Herunder beveges magnesiumkarbonatet gradvis og kontinuerlig fremover i en reaksjonsovn eller reaktor av den langsgående eller tversgående

type, mens det klorerende middel innføres for kontakt i motstrøm til karbonatet.

Videre kan hydrogenklorid eller ammoniumklorid forgasses på hvilken som helst passende måte og også føres fremover ved hjelp av nitrogen, CO_2 -gass eller lignende gass.

Vannfritt magnesiumklorid som fremstilles ved denne prosess kan anvendes som et råmateriale for elektrolyse for fremstilling av metallisk magnesium og klor. Videre kan det resulterende vannfrie magnesiumklorid omdannes til magnesiumoksyd og klor ved kontakt med oksygen eller en luftstrøm.

Den som biprodukt produserte CO_2 -gass eller CO_2 -gass og ammoniakk-gass kan skilles i CO_2 -gass og ammoniakkgass etter ønske, og det er mulig å anvende disse for hvilket som helst passende formål.

Når imidlertid CO_2 -gass og ammoniakk-gass anvendes om råmaterialer for den cykliske ammoniakk-sodaprosess for samtidig fremstilling av natriumbikarbonat og ammoniumklorid, kan denne blanding anvendes for fremstilling av magnesiumklorid, og videre, da bi-produkt-materialer i prosessen i henhold til foreliggende oppfinnelse og den nevnte ammoniakksodaprosess kan anvendes innen den annen type prosess, er dette særlig fordelaktig.

Den cykliske ammoniakksodaprosess går ut på følgende:

Til en moderlut (erholdt i henhold til det følgende) hvorfra natriumbikarbonat var fraskilt, tilsettes ammoniakk i en mengde tilstrekkelig til å forhindre samutfelling av natriumbikarbonat i det resulterende krystallinske ammoniumklorid og videre i en mengde tilstrekkelig for hele kretsløpet, og deretter tilsettes natriumklorid til moderluten og den resulterende blanding avkjøles.

Krystallinsk ammoniumklorid krystalliseres (i det følgende kort benevnt "ammoniumklorid-krystalliseringsprosessen") og fraskilles.

Deretter innføres CO_2 -gass i den nevnte moderlut hvorfra ammoniumklorid var fraskilt og så krystalliseres natriumbikarbonat (i det følgende kort benevnt "natriumbikarbonat-krystalliseringsprosessen") og natriumbikarbonat fraskilles så og det oppnås moderlut hvorfra

123797

natriumbikarbonatet er fraskilt. Hver prosess utføres vekselvis og kontinuerlig (konferer: Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", annen utgave, bind 1, sidene 734 til 739). Den mengde ammoniakk som kreves for den beskrevne cyklus er tilsvarende den ammoniakk som fjernes i form av krystallinsk ammoniumklorid.

En gassblanding bestående av CO_2 -gass og ammoniakkgass erholdt ved fremstillingen av vannfritt magnesiumklorid i henhold til foreliggende oppfinnelse kan passende tilsettes, direkte eller etter isolering, til ammoniumklorid-krystalliseringsprosessen som omfatter den i det foregående beskrevne ammoniakkgass- og/eller natriumbikarbonat-krystalliseringsprosess.

Det er fordelaktig å tilsette den nevnte gassblanding, som fremkommer som bi-produkt, til ammoniumklorid-krystalliseringsprosessen av følgende grunner: partialtrykket for CO_2 -gassen inneholdt i moderluten (hvorfra natriumbikarbonat er fraskilt) er ganske høyt og ytterligere CO_2 -gass kan vanlig ikke absorberes, mens derimot partialtrykket for ammoniakkgassen er mye lavere. Av denne grunn, når den nevnte gass-blanding (som fremkommer som et biprodukt) tilsettes til moderluten hvorfra natriumbikarbonatet er fraskilt, absorberes ammoniakkgass selektivt, men CO_2 -gassen ikke kan absorberes og fraskilles som sådan.

I praksis kan ammoniakkgass og CO_2 -gass som er fremkommet som biprodukt ved fremstilling av magnesiumklorid anvendes som en del av eller hele den mengde ammoniakk og CO_2 -gass som kreves for den cykliske ammoniakksodaprosess. Ammoniumklorid og natriumbikarbonat kan således greit fremstilles uten tilblending av uønskede forbindelser.

Oppfinnelsen beskrives videre i de følgende illustrerende utførelseseksempler.

EKSEMPEL 1.

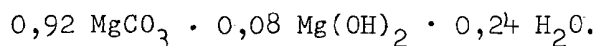
Kalksten ble kalsinert i en kalkovn og brent kalk ble oppnådd. Til den resulterende brente kalk ble det tilsatt vann og det ble på denne måte oppnådd en kalsiumhydroksydløsning (kalkvann) med

123797

en konsentrasjon på 1,26 gram/ltr. beregnet som CaO. Den således oppnådde kalsiumhydroksydløsning ble omsatt med sjøvann som var fritt for karbonation (MgO-konsentrasjon 2 gram/ltr.) i forholdet 218 ltr./100 ltr. for fremstilling av magnesiumhydroksyd med et forhold B/MgO innholdt i magnesiumhydroksydet på 913 ppm. Etter filtrering ble det oppnådde magnesiumhydroksyd vasket med vann. Dette magnesiumhydroksyd ble så oppslemmet i vann og fortynnet til en konsentrasjon på 50 gram/ltr. beregnet som MgO.

CO₂-gass oppnådd fra kalkovnen ble blåst inn i magnesiumhydroksyd-oppslemmingen ved 40 til 50°C. Som en følge herav ble magnesiumhydroksyd omdannet til magnesiumkarbonat (MgCO₃ · 3H₂O), og bunnfallet av magnesiumkarbonat oppnådd på denne måte ble frafiltrert. Deretter ble magnesiumkarbonatet granulert ved hjelp av en vanlig granulator til granuler med omtrent 5 til 7 mm diameter. Granulert magnesiumkarbonat ble kalsinert i luften ved omtrent 250°C i 2 timer.

Bor (B/MgO) inneholdt i det oppnådde magnesiumkarbonat var 95 ppm og karbonatet hadde følgende sammensetning:



Magnesium-karbonat fremstilt på denne måte ble innført kontinuerlig ovenfra i en sylindrisk ovn og med en indre diameter på 100 mm og en høyde på 2 meter ved en temperatur på 200°C og en hastighet på 3 kg/time (beregnet som MgO), og magnesiumkarbonatet fikk synke fritt ned under tyngdekraftens innvirkning under dannelse av et fluidisert lag.

På den annen side ble hydrogenkloridgass, oppvarmet til 400°C og fortynnet med nitrogen og CO₂-gass og med konsentrasjon 50% innført i ovnen fra undersiden med en hastighet på 5,5 kg/time, hvorved magnesiumkarbonatet ble klorert. Små rør er anordnet vannrett, rettet innover rundt omkretsen av ovnsveggen i en posisjon på 0,7 meter fra toppen av ovnen. Samtidig med igangsettingen av kloreringen innføres nitrogengass ved omtrent 200°C i rørene, hvorved temperaturen av ovnen styres slik at den på grunn av reaksjonsvarmen ikke stiger over omtrent 450°C.

123797

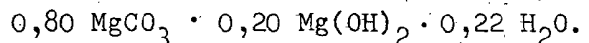
Det fremstilte magnesiumklorid trekket kontinuerlig ut ved hjelp av en utföringsinnretning ved bunnen av ovnen. Renheten av det oppnådde magnesiumklorid var 98,5%.

Intet hydrogenklorid ble iaktatt i CO₂-gassen fjernet fra den øvre del av ovnen. Det oppnådde magnesiumklorid fremviste videre ikke noen klebrig tilstand og var i samme form som de granuler av magnesiumkarbonat som ble innført som råmaterial.

Videre var det tilbake omtrent 30 ppm bor i det oppnådde vannfri magnesiumklorid, men denne mengde gir ikke noen vanskeligheter med fremstillingen av metallisk magnesium ved hjelp av elektrolyse.

EKSEMPEL 2.

Magnesiumhydroksyd ble fremstilt på lignende måte som i eksempel 1 og bor (B/MgO) i det resulterende magnesiumhydroksyd forelå i en forholdsvis mengde på 913 ppm. Magnesiumhydroksydet ble så suspendert i vann og fortynnet til en konsentrasjon på 15 gram/ltr., beregnet som MgO. Det fortynnete magnesiumhydroksyd ble brakt i kontakt med CO₂-gass ved omtrent 45°C og det derved oppnådde MgCO₃ · 3H₂O ble filtrert og vasket med vann. Deretter ble det vaskede magnesiumkarbonat granulert til granuler med omtrent 8 til 10 mm diameter ved hjelp av en vanlig granuleringsmaskin og det således granulerte magnesiumkarbonat ble kalsinert i luften ved omtrent 240°C i 1½ time. Bor-mengden (B/MgO) innholdt i det oppnådde magnesiumkarbonat var 59 ppm og magnesiumkarbonatet hadde følgende sammensetning:



Det således fremstilte magnesiumkarbonat ble kontinuerlig innført ovenfra i en sylindrisk ovn av loddrett type med 400 mm indre diameter og 5 meters høyde ved 200°C med en hastighet på 40 kg/time (beregnet som MgO) og fikk strømme nedover under innvirkning av tyngdekraften fra den øvre del av ovnen under dannelsen av et fluidisert lag.

På den annen side ble hydrogenkloridgass med 30% konsentrasjon, oppvarmet til 450°C og fortynnet med nitrogen og CO_2 -gass, innført i ovnen med en hastighet på 71 kg/time fra undersiden og magnesiumhydroksydet ble klorert. En kappe var anordnet i stilling 0,7 meter fra toppen av ovnen og omga en ytre periferi av ovnsveggen. Samtidig med at klorering ble begynt ble forbrenningsgass ved 250°C ført gjennom kappen, hvorved temperaturen ble styrt slik at den på grunn av reaksjonsvarmen ikke steg over omtrent 450°C .

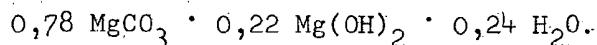
Det magnesium-klorid som var fremstilt ble kontinuerlig tatt ut fra bunnen av ovnen ved hjelp av en tømmeinnretning.

Renheten av magnesiumkloridet var 98%.

Nærværet av hydrogenklorid i CO_2 -gassen fjernet fra den øvre del av ovnen ble ikke observert. Videre fremviste det oppnådde magnesiumklorid ikke noen klebrig tilstand og var i samme form som det granulerte magnesiumkarbonat som var innført som råmateriale.

EKSEMPEL 3.

$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ble fremstilt som i eksempel 1 og granulert til granuler med diameter 8 til 10 mm ved hjelp av en granuleringsmaskin. Disse granuler ble kalsinert i luften ved omtrent 240°C i 2 timer. Det oppnådde magnesiumkarbonat hadde følgende sammensetning:



Det således fremstilte magnesium-karbonat ble kontinuerlig innført ovenfra i en sylindrisk ovn av loddrett type med en indre diameter på 400 mm og en høyde på 4 meter med en hastighet på 70 kg/time (beregnet som MgO) ved 200°C og magnesium-karbonatet fikk synke nedover under innvirkning av tyngdekraften under dannelsen av et fluidisert lag.

På den annen side fylles kvartssand med partikkelstørrelse tilsvarende 50 Tyler mesh på en gitterplate anordnet i den nedre del av en sylindrisk innretning med indre diameter på 1 meter og som kan oppvarmes utvendig og holde temperaturen av det innførte lag på

123797

omtrent 400°C . CO_2 -gass tilføres det påfylte lag fra undersiden og kvartssanden holdes i fluidisert tilstand. Ammoniumklorid-krystaller fremstilt ved den cykliske ammoniakk-sodaprosessen ble innført i kvartssanden holdt i fluidisert tilstand med hastighet på 190 kg/time. Ammoniumklorid ble forgasset og innført sammen med CO_2 -gass ved omtrent 400°C og innført i ovnen fra undersiden. Magnesium-karbonat føres i motstrøm i kontakt med det forgassede ammoniumklorid og synker etter hvert nedover under innvirkning av tyngdekraften under klorering. Det er videre anordnet små rør vannrett innover rundt omkretsen av ovnsveggen i en posisjon på 1,5 meter fra toppen av ovnen og samtidig med begynnelsen av kloreringen innføres CO_2 -gass ved omtrent 200°C i rørene og temperaturen styres slik at den ikke stiger over omtrent 400°C på grunn av reaksjonsvarmen. Det således fremstilte magnesiumklorid trekkes kontinuerlig ut ved hjelp av en tømmeinnretning anordnet i den nedre del av ovnen.

Renheten av det oppnådde magnesiumklorid var 98,7%.

En blanding av ammoniakk-gass med 54 kg/time og CO_2 -gass med 204 kg/time kom ut fra toppen av ovnen. Det oppnådde magnesiumklorid fremviste ikke noen klebrig tilstand og var i samme form som de granuler av magnesiumkarbonat som var innført som råmaterial.

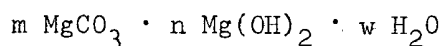
Den gass som kom ut ble absorbert i moderluten (hvorfra natriumbikarbonat var fraskilt) og inneholdt ammoniakk-gass med $684 \text{ Nm}^3/\text{time}$. Den karbondioksydgass som var inneholdt i den ovenfor beskrevne gass absorberes imidlertid ikke i moderluten. Deretter ble luten avkjølt til omtrent 20°C og tilsatt vanlig salt (NaCl) med hastighet på 1,85 tonn/time. Det ble således fremstilt ammoniumklorid med hastighet 1,7 tonn/time. Krystaller av ammoniumklorid som er dannet fraskilles og etter tørring anvendes disse som klorerende gass for fremstilling av magnesiumklorid.

På den annen side ble karbondioksyd inneholdt i den nevnte utstrømmende gass og karbondioksyd utviklet ved kalsinering av kalksten og brent kalk i en mengde på $1360 \text{ m}^3/\text{time}$ absorbert i moderluten hvorfra ammoniumklorid var fraskilt, og krystaller av natriumbikarbonat ble avsatt. Det avsatte natriumbikarbonat

fraskilles og anvendes for fremstilling av soda eller andre produkter. Ammoniumbikarbonat og ammoniakk-gass fremstilt ved fremstillingen av magnesiumklorid ble på nytt absorbert i moderlut hvorfra natriumbikarbonat var fraskilt og sirkulasjonstrinnene er således etablert.

PATENTKRAV.

Fremgangsmåte for fremstilling av vannfritt magnesiumklorid fra magnesiumkarbonat og hydrogenklorid eller ammoniumklorid, karakterisert ved at magnesiumkarbonat med følgende sammensetning:



hvor $m = 0,75 - 0,92$, $n = 0,25 - 0,08$, $w = 0,1 - 0,24$ og $m + n = 1$ bringes i kontakt med hydrogenklorid eller ammoniumklorid i motstrøm ved en temperatur på mellom 250 og 550°C for å klorere magnesiumkarbonatet.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 1.450.912 (23/91)

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, München 1960, bind 12, side 116