

Wydano 15 marca 1941 r.

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY *12m. 51*

Nr 28720.

Kl. 12 m, 3.

CO17 5/30

Gesellschaft zur Verwertung chemisch-technischer Verfahren*), Vaduz.

Sposób wytwarzania czystych związków magnezowych, zwłaszcza chlorku magnezu.

Zgłoszono 8 maja 1937 r.

Udzielono 27 czerwca 1939 r.

Pierwszeństwo: 9 maja 1936 r. dla zastrz. 1—4 (Austria).

Magnezyt lub dolomit próbowano oczyszczać różnymi sposobami w celu otrzymywania czystych związków magnezu. Próbowano np. oczyszczać je przez rozpuszczanie surowego albo palonego magnezytu w wodzie w obecności dwutlenku węgla pod ciśnieniem. Przy tym tylko węglan magnezu przechodzi do roztworu, jako kwaśny węglan, natomiast zanieczyszczenia pozostają nierozpuszczone. Sposób ten jednakże nie jest łatwy do wykonania, ponieważ rozpuszczalność kwaśnego węglanu magnezu jest mała.

Rozpuszczanie surowego kamienia może się też odbywać w znany sposób w rozcieńczonym kwasie solnym. Przy tym oprócz magnezu do roztworu przechodzi również wapń, mangan, żelazo i glin. W osadzie pozostają krzemionka i krzemiany.

Zanieczyszczenia z wyjątkiem wapnia można strącić z roztworu za pomocą palonego magnezytu, sztucznie wytworzonego tlenku magnezu albo materiałów odpadkowych zawierających ten związek. W celu strącenia żelaza i manganu trzeba je

*) Właścicielka patentu oświadczyła, że wynalazcami są: Robert Müller i Eduard Krebs.

najpierw przeprowadzić w wyższe stopnie utlenienia.

Utlenienie tlenem powietrza zachodzi niecałkowicie i dlatego trzeba w tym celu stosować odpowiednie środki utleniające (kwas azotowy, chlor).

Ponieważ w reakcji:



powstaje woda, a oprócz tego użyty rozcieńczony kwas solny zawiera również około 70% wody, więc otrzymywany roztwór $MgCl_2$ jest co najwyżej 20%-owy i do dalszego jego zużytkowania trzeba go stężyć.

Znane jest również działanie gazowym chlorowodorem na uwodniony węglan magnezu.

Według wynalazku do rozpuszczania surowego kamienia stosuje się gazowy chlorowódor, do którego dodaje się określoną ilość pary wodnej. Temperatura mieszaniny gazowej wynosi 100 — 500°C. Gazowy chlorowódor można otrzymywać w palniku kwarcowym przez bezpośrednią syntezę z chloru i wodoru, albo też w piecu koksowym, do którego wprowadza się parę wodną i chlor, co daje jeszcze tę korzyść, iż gazowy chlorowódor dzięki ciepłu spalania jest ogrzany do temperatury 100 — 500°C potrzebnej następnie do reakcji.

Korzystnie jest prowadzić reakcję w wieży z odpowiedniego odpornego materiału napełnionej surowymi kamieniami, przy czym do dolnej ćwierci wieży wdmuchuje się gazowy chlorowódor i parę wodną. Dolna część mieszaniny reakcyjnej ogrzewa się do 150 — 200°C i w tej temperaturze reakcja surowego kamienia z kwasem solnym zachodzi bardzo szybko. Wieży nadaje się taką wysokość, żeby wszystkie chlorowódor opływający surowe kamienie był pochłaniany i żeby ewentualnie

u góry uchodziło zaledwie nieco pary wodnej. Z dolnego końca wieży, gdzie znajduje się jeszcze skrzynia, w której roztwór jeszcze przez pewien czas pozostaje w zetknięciu z surowcem w celu związania resztek kwasu solnego, surowy roztwór spływa bez przerwy. Roztwór ten można oddzielić od składników nierozpuszczalnych za pomocą osadników lub filtrów. Aby uzyskać zobojętnienie roztworu kwasu z jednej strony oraz całkowicie wyziścić gazy zawierające kwas i przepływające przez wieżę, można zastosować takie krążenie roztworu, iż część roztworu wypływającego u dołu doprowadza się z powrotem za pomocą pompy do górnej części wieży; zraszanie tym roztworem z jednej strony sprzyja reakcji resztek HCl z surowymi kamieniami, a z drugiej strony sam ten roztwór dzięki temperaturze panującej w wieży i wynoszącej powyżej 100°C ulega dalszemu stężeniu.

Również i chłodzenie gazów pochodzących z pieców do prażenia i wprowadzanych do wieży i mogących mieć zbyt wysoką temperaturę można uskutecznić za pomocą roztworu ewentualnie z dodatkiem wody. W tym celu surowy roztwór, uchodzący u dołu z wieży, doprowadza się do niej z powrotem od góry za pomocą pomp; podczas opadania w postaci deszczu ulega on dalszemu stężeniu pod wpływem ogrzewania przez dopływające gorące gazy.

Zabieg rozpuszczania, zwłaszcza podczas puszczenia w ruch wieży rozpuszczającej, można wykonywać również za pomocą chlorowodoru gazowego oraz rozcieńczonego kwasu, doprowadzanego od góry.

Przez odpowiednie uregulowanie stosunków ilościowych doprowadzanego kwasu i wody, jak również temperatury, można dowolnie regulować w szerokich granicach stężenie surowego roztworu. Stężenie to można podnieść aż do krystalizacji roz-

tworu i wtedy trzeba stosować wyższe temperatury, aby otrzymywać roztwór w postaci ciekłej. W celu przeprowadzenia żelaza i manganu w ich wyższe stopnie utlenienia można tak nastawić palnik chlorowodorowy, żeby do komory reakcyjnej dostawał się dostateczny nadmiar chloru. Dzięki temu osiąga się całkowite utlenienie wspomnianych zanieczyszczeń.

Chlorowódór można również otrzymywać podczas opisanego poniżej procesu prażenia i odprowadzać go do wieży z powrotem w ciągłym obiegu kołowym.

Zamiast kwasu solnego można również stosować do rozpuszczania kwas azotowy, który ma tę zaletę, iż sam działa jako energiczny środek utleniający, dzięki czemu zbyteczne jest dodawanie chloru.

Otrzymany sklarowany stężony roztwór można oczyszczać dwoma sposobami.

1) Przy dodawaniu tlenku magnezu aż do osiągnięcia odczynu zasadowego, jak wspomniano powyżej, wszystkie zanieczyszczenia wraz z wapniem wypadają w postaci wodorotlenków, które się odsączają.

2) Przy ochładzaniu stężonego roztworu wykrystalizowuje $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, względnie azotan, w postaci czystej, podczas gdy zanieczyszczenia wraz z wapniem pozostają w ługu macierzystym. Masa krystaliczna zostaje na sączku uwolniona od ługu macierzystego, przemyta małą ilością nasyconego roztworu $MgCl_2$ albo też zimną wodą, a następnie np. przez ogrzewanie przegrzaną parą wodną przeprowadza się ją w MgO , przy czym chlorowódór odzyskuje się w postaci gazowej i odprowadza z powrotem do wieży rozpuszczania.

Przez ochładzanie roztworu nasyconego na gorąco wywołuje się krystalizację $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, względnie odpowiedniego azotanu. Rozpuszczone zanieczyszczenia wraz z $CaCl_2$ pozostają dopóty w ługu macierzystym, dopóki nie zostanie osiągnięte

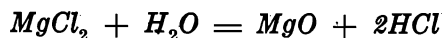
stężenie, odpowiadające ich stanowi nasycenia. Otrzymane kryształy odsysa się albo odwirowuje; w celu całkowitego uwolnienia od resztek ługu macierzystego przemyna się kryształy małymi ilościami nasyconego na zimno roztworu $MgCl_2$ albo możliwie zimnej wody, po czym natychmiast uwalnia od roztworu.

Oczyszczanie przez krystalizację można znacznie uprościć i ulepszyć strącając uprzednio zanieczyszczenia (z wyjątkiem wapnia) palonym magnezylem.

Do strącenia trzeba zastosować na każdy litr nasyconego na gorąco surowego roztworu około 50 — 60 g palonego kamienia. Zawarty w nim MgO nie zostaje stracony, lecz zwiększa ilość wytworzonej soli magnezowej, przy czym wytrąca równoważną ilość zanieczyszczeń w postaci wodorotlenków, a sam przechodzi do roztworu.

Masę kryształów ogrzewa się w otwartych panwiach i najpierw uwalnia od wody w przybliżeniu do czterowodzianu. Przy tym uchodzą zaledwie drobne ilości HCl . Stratę HCl można jeszcze bardziej obniżyć prowadząc odparowywanie w próżni.

Otrzymaną w kawałkach masę ubogiego w wodę $MgCl_2$ wprowadza się w celu przekształcenia w MgO i odzyskania z powrotem HCl do specjalnych pieców, w których w temperaturze 300 — 1000°C pod działaniem pary wodnej następuje rozkład $MgCl_2$ według równania:



Przy właściwym prowadzeniu tego procesu $MgCl_2$ nie topi się, lecz dzięki szybko następującemu rozkładowi pozostaje w postaci stałej i może być w ciągu 10 — 30 minut praktycznie całkowicie odkwaszony.

Uchodzące gazy zawierają obok pary

wodnej wyłącznie HCl o wysokim stężeniu tak, iż można je bezpośrednio doprowadzać z powrotem do wieży rozpuszczania.

Piec do prażenia składa się zasadniczo z szybu, do którego od góry załadowuje się materiał, a od dołu przedmuchuje przez masę parę wodną przegrzaną. Dzięki temu osiąga się przeciwprądowe działanie pary wodnej tak, iż w dolnej części para o bardzo wysokiej temperaturze styka się z materiałem już prawie całkowicie wyprażonym, a w górnej części para ochłodzona i obciążona HCl działa na materiał świeży. Dzięki temu spowodowana jest również wymiana ciepła pozwalająca na możliwie dobre wyzyskanie ciepła doprowadzonego do pieca oraz ochłodzenie par kwasu solnego w takim stopniu, iż dostają się one do wieży wykazując temperaturę niezbyt wysoką.

Przy wyżej wspomnianym stężeniu roztworu przez wielokrotne odprowadzanie z powrotem do wieży rozpuszczania zawartość wapnia w roztworze tak wzrasta, iż wykrywalizowanie czystej soli magnezowej staje się z czasem niemożliwe. Jak wiadomo, w rozcieńczonych roztworach nie można osiągnąć całkowitego strącenia wapnia kwasem siarkowym lub siarczanami z powodu dużej rozpuszczalności $CaSO_4$. Osad powstaje dopiero po wielu dniach lub tygodniach, przy czym jednakże część związków wapnia pozostaje w roztworze. Wykryto jednak, że można wapń praktycznie całkowicie i w czasie bardzo krótkim strącić przez dodanie jonów siarczanych, jeżeli roztwór zawierający wapń jest nasycony chlorkiem magnezu, przy czym jest rzeczą ważną, żeby strącanie odbywało się przy stężeniu roztworu nie mniejszym niż stężenie odpowiadające ciężarowi właściwemu 1,35 i w temperaturze wynoszącej od $70^{\circ}C$ aż do temperatury wrzenia roztworu.

Do strącania stosuje się albo kwas siar-

kowy albo siarczan, najlepiej siarczan magnezu, nieco zakwaszone kwasem siarkowym.

Ług macierzysty można po dodaniu wyliczonej ilości siarczanu albo kwasu siarkowego odprowadzić bezpośrednio z powrotem do wieży rozpuszczania w celu dalszego stężenia. Wydzielający się $CaSO_4$ przechodzi przy tym do mułu, który i tak tworzy się w wieży skutkiem obecności nierozpuszczalnych resztek.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania czystych związków magnezowych, zwłaszcza chlorku magnezowego z surowego magnezytu lub dolomitu w drodze reakcji z kwasami, znamienny tym, że surowy magnezyt w kawałkach wprowadza się w reakcję z chlorowodorem gazowym albo z innymi kwasami w stanie gazowym w obecności pary wodnej w temperaturze $100 - 500^{\circ}C$.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że rozpuszczanie prowadzi się w obecności dostatecznego nadmiaru chloru, aby związki żelaza i manganu występujące jako zanieczyszczenia przeprowadzić w celu ich wydzielenia w wyższy stopień utlenienia.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że rozpuszczanie prowadzi się w wieży załadowanej surowym materiałem, a roztwór spływający od dołu wprowadza się w znany sposób z powrotem do górnej części wieży dopóty, aż otrzyma się roztwór o żądanym stężeniu, z którego podczas ochładzania wykrywalizuje się czysta sól magnezu.

4. Sposób według zastrz. 1 do 3, znamienny tym, że chlorowódor wytwarza się z wodoru i chloru bezpośrednio przed doprowadzeniem do wieży, aby ciepło powstawania chlorowodoru wyzyskać do

ogrzania surowych materiałów oraz stężenia wytworzonego roztworu.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, w którym do strącania wapnia stosuje się dodatek siarczanów lub kwasu siarkowego, znamienny tym, że strącanie przeprowadza się przy stężeniu roztworu nie mniejszym, niż stężenie odpowiadające ciężarowi właściwemu 1,35, oraz w tempe-

raturze leżącej w zakresie od 70°C do punktu wrzenia roztworu.

Gesellschaft
zur Verwertung
chemisch-technischer
Verfahren.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

