



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT

69442

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 10 02 1986

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 01 F 5/38

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning	823193
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	15.09.82
(23) Alkuperäpäivä — Giltighetsdag	15.09.82
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	18.03.83
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.10.85
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	17.09.81

Alankomaat-Nederländerna(NL) 8104284
Toteennäytetty-Styrkt

- (71) Unie van Kunstmestfabrieken b.v., P.O. Box 45, 3500 AA Utrecht,
Alankomaat-Nederländerna(NL)
- (72) Michael Hendrik Willems, Geleen, Winfried Johannes Wouterus Vermijs, Geleen,
Alankomaat-Nederländerna(NL)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Menetelmä magnesiumnitraattiheksahydraatin valmistamiseksi -
Förfarande för framställning av magnesiumnitratheksahydrat

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää magnesiumnitraattiheksahydraatin valmistamiseksi ja ammoniumnitraatin lämpöstabiloimiseksi käyttäen näin saatua magnesiumnitraattiheksahydraattia. Magnesiumnitraattiheksahydraatti valmistetaan suspendoimalla magnesiumoksidia sulaan magnesiumnitraattiheksahydraattiin yli 90°C:ssa, lisäämällä sekoittaen typpihappoliuosta, suodattamalla nestemäinen reaktioseos, poistamalla osa kirkkaasta suodoksesta tuotteena ja käyttämällä suodosjäännöstä nesteväliaineena lisämuuttamiselle. Kyseessä olevan menetelmän mukaisesti saadaan hyvin puhdas tuote, jota käytetään edullisesti ammoniumnitraatin lämpöstabiloimiseen.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av magnesiumnitratheksahydrat och värmestabilisering av ammoniumnitrat genom användande av så erhållen magnesiumnitratheksahydrat. Magnesiumnitratheksahydrat framställs genom suspendering magnesiumoxid i magnesiumnitratheksahydrat-smältan vid temperatur över 90°C, genom tilläggning en kvävesyralösning under omröring, genom filtrering av den vätskeformiga reaktionsblandningen, genom avlösning en del av det klara filtratet som en produkt och genom användning filtratresten som ett vätskemedium för vidare omvandling. Enligt förfarandet enligt uppfinningen erhålles en mycket ren produkt, som fördelaktigt används för värmestabilisering av ammoniumnitrat.

Menetelmä magnesiumnitraattiheksahydraatin valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee menetelmää magnesiumnitraattiheksahydraatin valmistamiseksi muuttamalla magnesiumoksidia typpihapolla veden läsnäollessa. Näin valmistettua magnesiumnitraattiheksahydraattia voidaan käyttää lämpöstabiilien, ammoniumhydraattia sisältävien granuleitten valmistamiseksi.

Menetelmä magnesiumnitraattiheksahydraatin valmistamiseksi alkaen magnesiumoksidista, typpihaposta ja vedestä on tunnettu US-patenttijulkaisusta 1 844 862. Tämän menetelmän mukaan hienoksi jauhattua magnesiumoksidia lisätään laimeaan typpihappoon sekoittaen, lisätyn määrän ollessa riittävä muuttamisen viemiseksi loppuun, minkä jälkeen seoksen annetaan laskeutua, kiinteä aine suodatetaan pois, jäännösliuos haihdutetaan ja lopulta magnesiumnitraattiheksahydraatti kiteytetään kylmentämällä. Tämän tunnetun menetelmän haittapuoli on siinä, että magnesiumoksidissa olevista epäpuhtauksista suuri osa menee liuokseen ja siten jäähdytettäessä suuressa määrin kiteytyy yhdessä muodostuneen magnesiumnitraattiheksahydraatin kanssa, niin että saadaan epäpuhtas tuote, joka lisäksi ei ole helposti suodatettavissa. Toinen tämän menetelmän haittapuoli on siinä, että sen käytännön suorituksessa siihen lisätään aina ylimäärin vettä, joka täytyy sen jälkeen poistaa haihduttamalla. Jos tätä tuotetta käytetään lämpöstabiilien ammoniumnitraattigranuleitten valmistamiseksi, se edelleen aiheuttaa vakavaa likaantumista ammoniumnitraattitehtaan haihduttimissa ja jos käytetään rakeistusta, se tukkeuttaa ruiskutusaukot rakeistusastiassa.

69442

Tämä keksintö käsittää menetelmän, jossa edellämainitut haittapuolet eivät esiinny tai tuskin esiintyvät. Keksinnön mukaisesti tämä saadaan aikaan siten, että

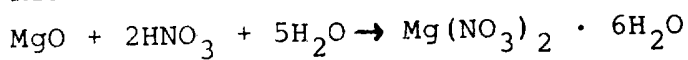
- a) suspendoidaan magnesiumoksidi sulaan magnesiumnitraattiheksahydraattiin, jonka lämpötila on yli 90°C ;
- b) lisätään näin saatuun suspensioon sekoittaen typpihappoliuosta, josta seuraa, että enemmän magnesiumnitraattiheksahydraattia muodostuu;
- c) suodatetaan nestemäinen reaktioseos;
- d) poistetaan tuotteena osa, joka vastaa seokseen pannun magnesiumoksidin määrää, nestemäisestä magnesiumnitraattiheksahydraatista, joka on saatu kirkkaana suodoksena;
- e) käytetään nesteen jäljellejäävää osaa magnesiumoksidin muuttamiseksi typpihapolla.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä voidaan käyttää sekä kemiallisesti puhdasta että kaupallisesti saatavaa teknillistä magnesiumoksidia, joka on esimerkiksi saatu luonnollisen magnesiiitin (MgCO_3) kalsinoinnista tai yhdisteestä $\text{Mg}(\text{OH})_2$, joka on saatu saostamalla magnesiumyhdisteitä merivedestä dolomiitilla. Sen lisäksi, että teknillinen magnesiumoksidituote sisältää 93-96 paino-% magnesiumoksidia, sisältää se myös huomattavia määriä epäpuhtauksia, erityisesti rautaa ja alumiinioksideoja ja mahdollisesti piidioksidia. Hyvän suspension saamiseksi ja sen jälkeen nopean kemiallisen muuttumisen aikaansaamiseksi on edullista lisätä magnesiumoksidi hienoksi jaetussa muodossa magnesiumnitraattiheksahydraattiin. Edullisesti käytetään magnesiumoksidituotetta, jonka keskimääräinen partikkeli-
koko on korkeintaan $200\text{ }\mu\text{m}$, erityisesti korkeintaan $100\text{ }\mu\text{m}$ ja sen ominaispinta-ala on suurempi kuin $12\text{ m}^2/\text{g}$. Vaikkakin on suositeltavaa käyttää magnesiumoksidia kyseessä olevassa prosessissa, pääasiassa hienoksi jauhettuna, reaktiivista magnesiumkarbonaattia voidaan myös käyttää. Homogeenisen suspension aikaansaamiseksi on edelleen edullista saada suspensioprosessi tapahtumaan sekoittaen jatkuvasti ja voimakkaasti.

Magnesiumnitraattiheksahydraattiin suspendoitavan magnesiumoksidin määrä voi vaihdella laajoissa rajoissa. Prosessin taloudelliseksi käynnissäpitämiseksi on kuitenkin tärkeätä tehdä magnesiumnitraattiheksahydraattiin suspendoitavan magnesiumoksidin määrä niin suureksi kuin mahdollista. Tämän määrän täytyy kuitenkin olla pienempi kuin magnesiumoksidin maksimaalinen sallittava määrä suspension viskositeettia silmälläpitäen. Yleisesti ottaen magnesiumoksidia lisätään sellainen määrä, että magnesiumoksidin konsentraatio suspensiossa on 5-25 paino-%.

Keksinnön mukaisesti lisätään sen jälkeen typpihappoliuosta saatuun seokseen, jota on tällä välin sekoitettu. Typpihappoliuoksen konsentraatio valitaan niin, että käytännöllisesti katsoen kaikki typpihapon kanssa viety vesi ja se vesi, joka on muodostunut reaktion aikana, sidotaan muodostuvaan magnesiumnitraattiheksahydraattiin kidevetenä.

Reaktion bruttokaava on seuraava:



Teoreettisesti ajatellen tämä vaatisi sellaisen määrän vettä, joka vastaa vesimäärää sellaisessa typpihapossa, jonka konsentraatio on 58,33 paino-% typpihappoa. Käytännössä käytetään typpihappoa, jonka konsentraatio on hiukan pienempi, esimerkiksi 53-58 paino-%, erityisesti noin 55 paino-% typpihappoa, koska hapon lisäyksen aikana osa vedestä, joka on viety hapon mukana, haihtuu tapahtuvan voimakkaasti eksotermisen reaktion takia.

Hapon lisäyksen aikana vallitseva lämpötila voidaan valita laajoissa rajoissa. Ainakin tämän lämpötilan täytyy olla, kuten suspensioprosessissakin, 90°C, koska alemmissa lämpötiloissa tapahtuu magnesiumnitraattiheksahydraatin kiteytymistä. Koska magnesiumnitraattiheksahydraatti hajoaa korkeissa lämpötiloissa alemmiksi hydraateiksi tai voi muodostua emäksisiä suoloja, pidetään lämpötila edul-

69442

lisesti alle 120°C . Siihen nähden, että suuria määriä reaktiolämpöä kehittyy, vaatii tämä yleensä välttämättä seoksen jäähdyttämistä hapon lisäyksen aikana.

Hapon lisäystapa on hyvin tärkeä kyseessä olevassa menetelmässä. On huomattu, että toisaalta jos pH tulee liian alhaiseksi (paikallisesti) liian suuren happolisäyksen takia, lukuisia epäpuhtauksia, etupäässä rautaa ja alumiinioksideja liukenee niin, että niitä ei voida poistaa myöhemmän vaiheen suodatuksessa, kun taas toisaalta tietysti osa magnesiumoksidista jää muuttumatta, jos lisättävän hapon määrä on riittämätön.

Koska on huomattu, että seoksen suodatusta tehostaa suotuisasti pieni määrä muuttumatonta magnesiumoksidia, käytetään edullisesti sellaista määrää typpihappoa, että 92-98 paino-%, erityisesti noin 95 paino-% magnesiumoksidista, joka on viety seokseen muuttuu magnesiumnitraattiheksahydraatiksi.

Niiden ongelmien eliminoimiseksi, jotka liittyvät liian suureen happolisäykseen, mahdollisimman paljon, lisätään ensin edullisesti sellainen määrä typpihappoa suspensioon, että tuloksena olevan seoksen pH on 6 - 6,5, jolloin määrä lisätään sellaisella vauhdilla ja sekoittaen niin voimakkaasti, että reagoivat aineet sekoittuvat homogeenisesti, niin että pH ei missään laske paikallisesti alle 4 ja sen jälkeen sekoittaen lisätään hitaasti niin paljon typpihappoa, että pH on 5,2 - 5,8 seoksessa. Tämä viimeinen lisäys lopetetaan, kun pH:n alenema seoksessa, joka alkuaan jatkuu suhteellisesti lisättävän typpihapon määrän kanssa, pysähtyy tai alenee hyvin hitaasti.

Happolisäyksen jälkeen saatu nesteseos suodatetaan sen jälkeen, jolloin täytyy pitää huolta siitä, että lämpötila pidetään 90°C :n yläpuolella. On huomattu, että seoksella

on erittäin hyvät suodatusominaisuudet, niin että päinvastoin kuin tunnetuissa menetelmissä, ei tarvita erityisten suodatinapuaineitten käyttöä. On huomattu, että muuttumaton magnesiumoksidi saostuu suodattimelle ja peittää sen kerroksella, jolle sen jälkeen kaikki epäpuhtaudet kerrostuvat. Siitä nestemäisestä magnesiumnitraattiheksahydraatista, joka saatiin kirkkaana suodoksena, poistetaan tuotteena osa, joka vastaa seokseen pannun magnesiumoksidin määrää, kun taas jäljelle jäävä osa käytetään uudelleen nestemäisenä väliaineena magnesiumoksidin muuttamiseksi typpihapolla.

Nesteessä olevaamagnesiumnitraattiheksahydraattia, joka saatiin tuotteena, voidaan käyttää periaatteessa erilaisiin tarkoituksiin, esimerkiksi sitä voidaan käyttää sellaisenaan tai sekoitettuna lannoitekomponenttien kanssa eli mahdollisesti nestemäisenä lannoitteena. Tuote sopii myös muutettavaksi, ilman enempää käsittelyä, esimerkiksi alemmiksi hydraateiksi.

Tuote on ylivoimaisen sopiva ammoniumnitraattia sisältävien granuleitten stabiloimiseksi lämmön aiheuttamia kidemuutoksia vastaan. Keksinnön mukaisesti saadusta pienestä määrästä nesteessä olevaa magnesiumnitraattiheksahydraattia lisätään ammoniumnitraattia sisältävään liuokseen tai suolaan, minkä jälkeen saatu seos granuloidaan sinänsä tunnetulla tavalla, edullisesti haihdutuksen jälkeen. Stabilointiin lisättävän magnesiumnitraattiheksahydraatin määrä voi vaihdella. Yleensä lisätään 0,1 - 1 %:n, erityisesti noin 0,5 paino-%:n määrä, laskettuna magnesiumoksidina ammoniumnitraatin painomäärän suhteen. On huomattu, että saadun lopputuotteen vesimäärän täytyy olla pienempi kuin 0,5 paino-%. Tämä voidaan aikaansaada tunnetulla tavalla, esimerkiksi haihduttamalla granuloitava nesteseos tai kuivattamalla granuloitu tuote. On totta, että ammoniumnitraatin lämpöstabiloimiseenkäyttää magnesiumnitraattia

(hydraatteja) on sinänsä tunnettua, esimerkiksi GB-patenttijulkaisuista 914 606 ja 988 095, mutta näissä tunnetuissa menetelmissä käytetään vesivapaata magnesiumnitraattia tai alempia hydraatteja, usein liuoksessa, tai käytetään magnesiumnitraattihydraattia, joka on valmistettu jollakin muulla tavalla kuin kyseessä olevan menetelmän mukaan.

Keksintöä kuvataan seuraavissa esimerkeissä.

Esimerkki 1

600 g:aan sulaa $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, jonka lämpötila oli 95°C lisättiin 100 g magnesiumoksidia, minkä jälkeen seosta sekoitettiin 15 minuutin ajan. Magnesiumoksidina käytettiin teknistä laatua olevaa tuotetta, jonka keskimääräinen partikkelikoko oli pienempi kuin $75\text{ }\mu\text{m}$ ja ominaispinta noin $50\text{ m}^2/\text{g}$, joka sisälsi 2000 ppm Fe_2O_3 :a, 1800 ppm Al_2O_3 :a, 8000 ppm SiO_2 :a ja 1,3 paino-% kalsiumoksidia. Sekoittaen voimakkaasti 55 paino-%:nen typpihappoliuos lisättiin saatuun suspensioon, lisäysnopeuden ollessa sellainen, että tunnin jälkeen seoksen pH oli 6,0. Happoa lisättäessä pidettiin lämpötila noin 105°C :ssa. Tämän jälkeen lisättiin hitaasti sellainen määrä 55 paino-%:sta typpihappoa seokseen koko ajan sekoittaen, että seoksen pH oli 5,4 toisen tunnin jälkeen. Lämpötila pidettiin 95°C :ssa. Saatu neste-mäinen reaktioseos suodatettiin, saatu suodos oli 1175 g kirkasta, nestemäistä $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, jonka kiteytymislämpötila oli 88°C , ja joka sisälsi vähemmän kuin 1 ppm Fe_2O_3 :a, noin 2 ppm Al_2O_3 :a ja 1 ppm SiO_2 :a. Tästä suodoksesta poistettiin 575 g tuotteena, kun taas jäännös 600 g käytettiin magnesiumoksidin lisämuuttamiseksi typpihapolla.

Esimerkki 2

Ammoniumnitraattiliuokseen, joka sisälsi 4 paino-% vettä lisättiin 2,9 paino-% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, joka oli saatu esi-

merkin 1 menetelmän mukaisesti. Nestemäinen seos, jonka lämpötila oli noin 160°C , ruiskutettiin sivuittain pyöreälle patjalle (lämpötila 135°C), joka oli fluidisoituja NH_4NO_3 -ytimiä (keskimääräinen läpimitta 2,7 mm, patjan korkeus 40 cm) voimakkaan ilmavirran avulla kaksivaiheisen ruiskuttimen kautta. Ylivirtauksen kautta muodostuneet granulit poistuivat seulalle ja siellä ne erotettiin hienofraktioon (alle 2 mm), tuotefraktioon (2-4 mm) ja karkeafraktioon (suurempi kuin 4 mm). Tuotefraktio, joka sisälsi 0,2 paino-% vettä ja 0,5 paino-% magnesiumoksidia, jäähdytettiin nopeasti noin 35°C :een fluidisoidussa patjassa ja sen jälkeen kuumennettiin ja jäähdytettiin viisi kertaa 15 ja 50°C :n välillä. Kun tämä oli tehty viisi kertaa, ei tuotteella ollut käytännöllisesti katsoen ollenkaan murskausvahvuuden alenemaa (noin 45 bar), kun taas oli tapahtunut vain erittäin vähäistä tilavuuden lisäystä (alle 2 %).

Esimerkki 3

Seos, jossa oli 97 paino-osaa 96 paino-%:sta NH_4NO_3 -liuosta ja 3 paino-osaa $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (joka oli saatu esimerkin 1 menettelyn mukaisesti) haihdutettiin 0,2 paino-%:n vesipitoisuuteen ja sen jälkeen suihkutettiin tornissa vastavirtaan jäähdytysilmavirrassa. Saadut rakeet jäähdytettiin noin 45°C :een fluidisoidussa patjassa ja sen jälkeen se saatettiin viidelle lämpötilanvaihtelulle alttiiksi 15 ja 50°C :n välillä. Tuotteessa ei esiintynyt murskausvoiman huononemista ja tuskin yhtään tilavuuden kasvua.

69442

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä magnesiumnitraattiheksahydraatin valmistamiseksi muuttamalla magnesiumoksidia typpihapolla veden läsnäollessa, t u n n e t t u siitä, että
 - a) magnesiumoksidi suspendoidaan sulaan magnesiumnitraattiheksahydraattiin, jonka lämpötila on yli 90°C ;
 - b) typpihappoliuos lisätään saatuun suspensioon sekoittaen, jolloin muodostuu lisää magnesiumnitraattiheksahydraattia;
 - c) nestemäinen reaktioseos suodatetaan;
 - d) nestemäisestä magnesiumnitraattiheksahydraatista, joka on saatu kirkkaana suodoksena, poistetaan tuotteena osa, joka vastaa lisätyn magnesiumoksidin määrää;
 - e) jäännösosa käytetään nestemäisenä väliaineena magnesiumoksidin muuttamiseksi typpihapolla.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään teknistä laatua olevaa magnesiumoksidia, jonka keskimääräinen partikkelikoko on korkeintaan $200\text{ }\mu\text{m}$.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään magnesiumoksidia, jonka keskimääräinen partikkelikoko on korkeintaan $100\text{ }\mu\text{m}$ ja ominaispinta-ala suurempi kuin $12\text{ m}^2/\text{g}$.
4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että 5-25 paino-% magnesiumoksidia suspendoidaan sulaan magnesiumnitraattiheksahydraattiin.
5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suspensioon lisätään typpihappoliuosta, jonka konsentraatio on 53-58 paino-% HNO_3 .
6. Jonkin patenttivaatimuksista 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että seoksen lämpötila pidetään $90-120^{\circ}\text{C}$:ssa hapon lisäyksen aikana.
7. Jonkin patenttivaatimuksista 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisätään suspensioon sellainen määrä typpihappoliuosta, että 92-98 paino-% magnesiumoksidista muutetaan magnesiumnitraattiheksahydraatiksi.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisätään ensin sellainen määrä typpihappoa suspensioon, että tuloksena olevan seoksen pH on 6-6,5, jolloin tämä tehdään sellaista nopeutta käyttäen ja sekoittaen niin voimakkaasti, että reagoivat aineet sekoittuvat homogeenisesti ja sen jälkeen typpihappoa lisätään hitaasti hapotettuun seokseen, kunnes seoksessa on saavutettu pH 5,2-5,8.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av magnesiumnitrat-hexahydrat genom omvandling av magnesiumoxid med salpetersyra i närvaro av vatten, k ä n n e t e c k n a t av
 - a) suspendering av magnesiumoxid i smält magnesiumnitrat-hexahydrat med en temperatur över 90°C;
 - b) tillsats under omröring till den erhållna suspensionen av en salpetersyralösning, medförande bildning av mer magnesiumnitrat-hexahydrat;
 - c) filtrering av den flytande reaktionsblandningen;
 - d) utmatning som produkt av en del motsvarande mängden tillförd magnesiumoxid av det som klart filtrat erhållna flytande magnesium-nitrat-hexahydratet;
 - e) utnyttjande av resterande del som flytande medium för omvandling av magnesiumoxid med salpetersyra.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att man använder en magnesiumoxid av teknisk kvalitet med en genomsnittlig partikelstorlek av högst 200 μm .
3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att man använder en magnesiumoxid med en genomsnittlig partikelstorlek av högst 100 μm och en specifik ytarea som är större än 12 m^2/g .
4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t av att 5-25 vikt-% magnesiumoxid suspenderas i smält magnesium-nitrat-hexahydrat.
5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t av att en salpetersyralösning med en koncentration av 53-58 vikt-% HNO_3 sätts till suspensionen.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e - t e c k n a t av att blandningens temperatur hålls vid 90-120°C under det att syran tillsätts.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e - t e c k n a t av att sådan mängd salpetersyralösning tillsätts suspensionen att 92-98 vikt-% av magnesiumoxiden omvandlas till magnesiumnitrat hexahydrat.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, k ä n n e - t e c k n a t av att först sådan mängd salpetersyra sätts till suspensionen att pH hos den resulterande blandningen är 6-6,5, varvid detta utförs med sådan hastighet och under så intensiv omröring att reaktanterna blandas homogent, och att därefter salpetersyra långsamt sätts till den surgjorda blandningen tills ett pH på 5,2-5,8 nåtts i blandningen.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 173 756 (23-102).