RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238097**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **409944**

(22) Data zgłoszenia: **27.10.2014**

(51) Int.Cl.
C01F 5/14 (2006.01)
C01F 5/22 (2006.01)
C01F 5/20 (2006.01)

(54) **Sposób strącania wodorotlenku magnezu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
09.05.2016 BUP 10/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
05.07.2021 WUP 14/21

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL
ZAKŁADY MAGNEZYTOWE ROPCZYCE SPÓŁKA AKCYJNA, Ropczyce, PL
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
MARIAN TUREK, Gliwice, PL
JACEK SZCZERBA, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Patrycja Rosół

PL 238097 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób strącania wodorotlenku magnezu przy użyciu czynnika strącającego w postaci: wodorotlenku alkalicznego, wodorotlenku wapnia, wody amoniakalnej, gazowego amoniaku, prażonego dolomitu, wapna palonego, mleka dolomitowego, mleka wapiennego, znajdującego między innymi zastosowanie, po odpowiednich późniejszych zabiegach, jako kruszywo do materiałów ogniotrwałych przeznaczonych zwłaszcza na wyłożenia urządzeń metalurgicznych.

Wodorotlenek magnezu, jako związek trudno rozpuszczalny, strącany jest w warunkach dużego przesycenia roztworu przez co tworzy się duża liczba bardzo małych krystalitów. Tak otrzymany wodorotlenek magnezu wolno sedymentuje, a uzyskany osad stanowi znaczną część objętości układu i jest trudny do odwodnienia. Efekt małego przesycenia występuje przy stosowaniu wody amoniakalnej jako czynnika strącającego, gdyż amoniak, jako słaba zasada, ma małą wartość stałej dysocjacji, a więc stężenie jonów wodorotlenkowych w roztworze jest małe. Woda amoniakalna stosowana jest jednak w ograniczonej skali ze względu na jej stosunkowo wysoką cenę oraz problem zagospodarowania roztworów poreakcyjnych. Rozmiar kryształów można zwiększyć stosując zarodkowanie, najczęściej przez recyrkulację części uzyskanej wcześniej zawiesiny wodorotlenku magnezu. W przypadku wytrącania wodorotlenku magnezu z wód zasolonych, z zastosowaniem mleka wapiennego lub mleka dolomitowego, zawraca się do reaktora 75–85% wytrąconego $Mg(OH)_2$. Niedogodnością powyższego rozwiązania jest wydłużenie średniego czasu przebywania cząstek w układzie reakcyjnym, co w konsekwencji może prowadzić do krystalizacji niepożądanych substancji w szczególności siarczanu wapnia. W sytuacji, kiedy ryzyko krystalizacji $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ jest duże, stosuje się wcześniejsze usuwanie siarczanu z zastosowaniem roztworu chlorku wapnia lub chlorku baru. Poprawę szybkości sedymentacji i zmniejszenie objętości wytrąconego osadu można uzyskać dodając flokulanty, jednak ich dodatek wpływa na pogorszenie skuteczności odmycia zanieczyszczeń i nie poprawia szybkości filtracji.

Z polskiego opisu patentowego PL 110 641 znany jest sposób strącania wodorotlenku magnezu wodorotlenkami alkalicznymi, wodorotlenkiem wapnia, wodą amoniakalną, prażonym dolomitem lub wapnem palonym, korzystnie z dodatkiem flokulanta, poprzez formowanie osadu, który polega na wprowadzeniu czynnika strącającego do roztworu zawierającego jony magnezu bez stosowania mieszania aż do uformowania się osadu, przy czym zawiesinę poddaje się mieszaniu celem ilościowego przereagowania, a następnie poddaje się ją sedymentacji.

W trakcie wprowadzania czynnika strącającego nie stosuje się mieszania i nie zachodzi reakcja strącania ilościowego dla jonów Mg^{2+} i jonów OH^-, a stopień przereagowania, w zależności od stężenia czynnika strącającego i temperatury, wynosi od kilkunastu do kilkudziesięciu %. Nieprzereagowany czynnik strącający zamknięty jest wewnątrz kropli. Krople wprowadzonego ciekłego czynnika strącającego stykają się powierzchnią z roztworem zawierającym jony magnezu, przy czym na powierzchni kropli tworzy się warstewka wodorotlenku magnezu, która utrudnia kontakt jonów Mg^{2+} z jonami OH^-. Narastanie kryształów trudnorozpuszczalnego wodorotlenku magnezu zachodzi powoli, dzięki czemu uzyskuje się niewielką ilość kryształów o dużych rozmiarach. Po uformowaniu osadu układ miesza się dla ilościowego przereagowania i poddaje się sedymentacji, a utworzone w czasie formowania kryształy stanowią zarodki krystalizacji dla strącanego wodorotlenku magnezu.

Niedogodnością procesu jest periodyczność, co znacznie utrudnia realizację procesu w skali przemysłowej. W sposobie tym trudno jest dobrać precyzyjnie ilość czynnika strącającego w stosunku do jonów magnezu tak, aby magnez został usunięty w pożądanym stopniu, a przy tym nadmiar czynnika strącającego nie był zbyt duży. Nadmiar czynnika strącającego stosuje się aby zmniejszyć zanieczyszczenie wytwarzanego wodorotlenku magnezu borem, obecnym zazwyczaj w roztworach stanowiących surowiec do przemysłowego otrzymywania wodorotlenku magnezu. Zbyt duży nadmiar czynnika strącającego prowadzi jednak do zwiększenia zanieczyszczenia wodorotlenku magnezu związkami wapnia. Ponadto znany jest z polskiego zgłoszenia patentowego P.394 277 sposób otrzymywania wodorotlenku magnezu o wysokim stopniu zdyspergowania metodą strąceniową, który polega na tym, że roztwór soli: siarczanu(VI), azotanu(V) magnezu, chlorku magnezu o stężeniach 3–20% dozowany jest z wodorotlenkiem amonu o stężeniu co najmniej 1,5% dla stechiometrycznego stosunku reagentów, bądź nadmiaru jednego z reagentów w zakresie 1,2–3, do układu wodnego, z szybkością dozowania 1–10 cm^3/min, w temperaturze 20–80°C, a otrzymany produkt suszy się w temperaturze poniżej 160°C. Natomiast w polskim zgłoszeniu P.397 985 ujawniono także sposób otrzymywania wodorotlenku magnezu, w którym czynnikiem strącającym z roztworów soli jest wodorotlenek amonu z dodatkiem modyfikatora w postaci związku niejonowego z grupy poli(glikoli etylenowych) o stężeniu 0,3–10%, zaś

w polskim zgłoszeniu P.395 643 czynnikiem strącającym jest wodorotlenek sodu z dodatkiem takiego samego modyfikatora.

Celem wynalazku jest otrzymanie wodorotlenku magnezu o dużej wielkości krystalitów, szybko sedymentującego i tworzącego osad łatwy do odwodnienia.

Sposób według wynalazku polega na tym, że czynnik strącający i wodny roztwór zawierający jony magnezu, wapnia i chlorkowe, wprowadza się w sposób ciągły od góry lub od dołu do reaktora przepływowego, po czym zawiesinę odbieraną z reaktora miesza się dla ilościowego przereagowania składników. Wprowadzenie czynnika strącającego oraz roztworu od góry do reaktora przepływowego znajduje zastosowanie w przypadku, kiedy gęstość czynnika strącającego jest większa niż gęstość roztworu. Wprowadzenie czynnika strącającego oraz roztworu od dołu do reaktora przepływowego znajduje zastosowanie w przypadku, kiedy gęstość czynnika strącającego jest mniejsza niż gęstość roztworu.

Nieoczekiwanie okazało się, że wprowadzanie w sposób ciągły czynnika strącającego do podawanego także w sposób ciągły roztworu zawierającego jony magnezu, wapnia i chlorkowe, ułatwia precyzyjne dozowanie czynnika strącającego, którego natężenie przepływu dobiera się kierując się wartością pH zawiesiny wymieszanej po wyjściu z reaktora.

Zaletą ciągłego wprowadzania czynnika strącającego do roztworu zawierającego jony magnezu wapnia i chlorkowe jest łatwa kontrola jego dozowania. Natężenie przepływu czynnika strącającego dobiera się kierując się wartością pH zawiesiny po wyjściu z reaktora przepływowego, które można regulować np. elektrozaworem, sterowanym sygnałem z pehametru. Łatwo również, w razie potrzeby, zmienić natężenie przepływu roztworu zawierającego jony magnezu, wapnia i chlorkowe, i dostosować do niego odpowiednio natężenie przepływu czynnika strącającego. Zmiana natężenia przepływu może być wymagana ze względu na potrzebę zwiększenia wydajności instalacji lub potrzebę zmiany właściwości wodorotlenku magnezu, wynikających z długości czasu formowania osadu.

P r z y k ł a d 1

Do górnej pionowej części reaktora przepływowego wprowadza się w sposób ciągły zdekarbonizowaną solankę, zawierającą jony: Cl^- w ilości 68,06 kg/m^3, Ca^{2+} w ilości 2,52 kg/m^3 i Mg^{2+} w ilości 2,84 kg/m^3, której natężenie przepływu wynosi 2,07 dm^3/h oraz, jako czynnik strącający, roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 622 kg/m^3, którego natężenie przepływu wynosi 0,03 dm^3/h. W pierwszej fazie rozwór wodorotlenku sodu rozdziela się w solance na krople, na powierzchni których powstaje otoczka wodorotlenku magnezu tworząc zarodki krystalizacji formujące osad. Następnie osad ten, zawierający nieprzereagowany wodorotlenek sodu zamknięty wewnątrz kropli, przesuwa się w dół wzdłuż nachylonego pod kątem 25,7° odcinka rury reaktora, przy czym czas przebywania w reaktorze wynosi 10 minut. Na wylocie utworzona zawiesina wodorotlenku magnezu odbierana jest za pomocą pompy perystaltycznej, a uzyskaną zawiesinę wodorotlenku magnezu poddaje się sedymentacji, której szybkość wynosi 31 mm/h, przy czym po 24 godzinach uzyskuje się osad, stanowiący 29,5% objętościowych. W przypadku wytrącania wodorotlenku magnezu bez stosowania formowania, szybkość sedymentacji zawiesiny wynosiła 12 mm/h, a objętość osadu po 24 h sedymentacji 35,0%.

P r z y k ł a d 2

Do górnej części reaktora przepływowego wprowadza się w sposób ciągły zdekarbonizowaną solankę o składzie (kg/m^3): Cl^- – 68,06, Ca^{2+} – 2,52 i Mg^{2+} – 2,84 i natężeniu przepływu 100 dm^3/h za pomocą króćca skierowanego pionowo, którego wylot umieszczony jest poniżej lustra solanki oraz wprowadza się roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 622 kg/m^3 i natężeniu przepływu 1,45 dm^3/h. Zawiesinę wodorotlenku magnezu odbiera się z dna reaktora pompą wirową. Średni czas formowania wynosi 5,6 min, a szybkość sedymentacji uzyskanej zawiesiny wynosiła 12–14 mm/h.

P r z y k ł a d 3

Do dolnej części reaktora przepływowego wprowadza się w sposób ciągły zdekarbonizowaną solankę o składzie (kg/m^3): Cl^- – 68,06, Ca^{2+} – 2,52 i Mg^{2+} – 2,84 i natężeniu przepływu 4 dm^3/h oraz wprowadza się roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 622 kg/m^3 i natężeniu przepływu 0,06 dm^3/h. Ciągłe formowanie $Mg(OH)_2$ prowadzi się przy prędkości podnoszenia 5,21 m/h. Zawiesinę pobiera się na przelewie reaktora, a następnie miesza się ją dla ilościowego przereagowania. Czas przebywania w reaktorze, określony przez znakowanie dozowanego roztworu NaOH fenoloftaleiną, wynosi 11,75 min. Po ilościowym przereagowaniu uzyskuje się zawiesinę o następujących właściwościach: szybkość sedymentacji 58 mm/h, objętość osadu 19,4%, szybkość filtracji 0,359 kg/m^{2}h i wilgotność placka filtracyjnego 57,37%. Dla porównania bez formowania uzyskiwano zawiesinę o następujących właściwościach: szybkość sedymentacji 12 mm/h, objętość osadu 35,0%, szybkość filtracji 0,14 kg/m^{2}h i wilgotność placka filtracyjnego 79,37%.

P r z y k ł a d 4

Do dolnej części reaktora przepływowego wprowadza się w sposób ciągły solankę kopalnianą o składzie (kg/m^3): Cl^- – 59,1, Ca^{2+} – 2,20 i Mg^{2+} – 2,60 i natężeniu przepływu 4 dm^3/h oraz jako czynnik strącający, mleko dolomitowe o stężeniu 10% i natężeniu przepływu 0,33 dm^3/h. Ciągłe formowanie $Mg(OH)_2$ prowadzi się przy prędkości podnoszenia 3,7 m/h. Utworzoną zawiesinę pobiera się na przelewie reaktora i miesza dla ilościowego przereagowania. Szybkość filtracji uzyskanej zawiesiny wynosi 1,35 kg/m^{2}h i wilgotność placka filtracyjnego 59,5%. Dla porównania bez formowania uzyskiwano zawiesinę o następujących właściwościach: szybkość filtracji 0,32 kg/m^{2}h i wilgotność placka filtracyjnego 61,3%.

P r z y k ł a d 5

Do dolnej części reaktora przepływowego wprowadza się w sposób ciągły ługi pokrystalizacyjne o składzie (kg/m^3): Cl^- – 215,6, Ca^{2+} – 7,30 i Mg^{2+} – 19,2 i natężeniu przepływu 200 dm^3/h oraz, jako czynnik strącający, mleko dolomitowe o stężeniu 10% i natężeniu przepływu 133 dm^3/h. Ciągłe formowanie $Mg(OH)_2$ prowadzi się przy prędkości podnoszenia 3,7 m/h. Utworzoną zawiesinę pobiera się na przelewie reaktora i miesza dla ilościowego przereagowania. Szybkość filtracji wynosi 1,25 kg/m^{2}h i wilgotność placka filtracyjnego 57,8%. Dla porównania bez formowania uzyskiwano zawiesinę o następujących właściwościach: szybkość filtracji 0,70 kg/m^{2}h i wilgotność placka filtracyjnego 60,3%.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób strącania wodorotlenku magnezu z wodnych roztworów zawierających jony magnezu, wapnia i chlorkowe, przy użyciu czynnika strącającego w postaci: wodorotlenku alkalicznego, wodorotlenku wapnia, wody amoniakalnej, gazowego amoniaku, prażonego dolomitu, wapna palonego, mleka dolomitowego, mleka wapiennego, **znamienny tym**, że czynnik strącający i roztwór zawierający jony magnezu, wapnia i chlorkowe, wprowadza się w sposób ciągły od góry lub od dołu do reaktora przepływowego, po czym zawiesinę odbieraną z reaktora miesza się dla ilościowego przereagowania składników.