

Verfahren zur Herstellung von hochreinem Magnesiumhydroxid und Magnesiumoxid

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreinen Magnesiumverbindungen, vorzugsweise hochreinem Magnesiumhydroxid und hochreinem Magnesiumoxid sowie die Verwendung der so erhaltenen Magnesiumverbindung, vorzugsweise des so erhaltenen Magnesiumhydroxids oder Magnesiumoxids, wie jeweils in den Ansprüchen definiert.
- 10 Magnesiumhydroxyd $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und Magnesiumoxid MgO an sich sind bekannt.

Magnesiumhydroxyd $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und Magnesiumoxid MgO mit einem sehr hohen Reinheitsgrad (beispielsweise ca. 99 Gew.-% MgO -Gehalt) sind zum Beispiel wichtige Zuschlagstoffe für die Herstellung ionenleitender Keramiken und finden darüber hinaus auch Anwendung in anderen

15 Gebieten, beispielsweise bei der Herstellung von Tiegeln für die Herstellung ionenleitender Keramiken, für Heizpatronen, Wendelrohrpatronen, Heizkabel, feuersichere Kabel, Mantelthermoelemente oder generell in der Elektrowärmetechnik oder Temperatur-Meßtechnik, als Zusatzstoff in der Tierernährung, bei der Herstellung von Katalysatoren, in der Papierherstellung, als Zusatzstoff zu Kautschuk und Kunststoffen.

20 Ionenleitende Keramiken sind beispielsweise in J.L. Sudworth and A.R. Tilley, The Sodium Sulphur Battery, Chapman and Hall, New York (1985) beschrieben und werden unter anderem als Elektrolyt in elektrochemischen Zellen, beispielsweise als elektrische Batterien oder Synthesezellen für Alkalimetalle, eingesetzt. Vereinfachend gesagt werden ionenleitende Keramiken in

25 der Regel wie folgt hergestellt: Aluminiumoxid, eine Alkalimetallquelle, in der Regel Alkalimetallsalze, und weitere Zuschlagsstoffe werden geformt (Grünkörper) und bei sehr hoher Temperatur gesintert.

Insbesondere für die Anwendung als Zuschlagstoff für die Herstellung von ionenleitenden Keramiken ist es vorteilhaft, wenn der Gehalt bestimmter Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetalle, zum Beispiel von Strontium, Barium, Beryllium, Calcium, Kalium, Cäsium in dem entsprechenden Magnesiumhydroxid oder Magnesiumoxid, insbesondere Calcium und/oder Kalium nicht größer als jeweils 50 ppm ist. Bevorzugt sind sogar noch geringere Gehalte. Auch ist es vorteilhaft die Halogenidkonzentration, vorzugsweise Chloridkonzentration, in dem entsprechenden

35 Magnesiumhydroxid oder Magnesiumoxid möglichst gering zu halten.

Derartige relativ reine Magnesiumhydroxid- oder Magnesiumoxidprodukte sind zwar kommerziell erhältlich, aber in der Regel so teuer, dass ihr Preis einer technischen Anwendung im Wege steht.

40 J. H. Canterford, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 1985, 2 (1-2), 57-102, Gordon and Breach Science Publishers, Ltd, beschreiben die Ausfällung von Magnesiumhydro-

xid aus Meerwasser mit einer Base und die Calcinierung des Magnesiumhydroxids zu Magnesiumoxid. Diese Literaturstelle offenbart unter anderem nicht Organomagnesiumverbindungen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, den Nachteilen des Standes der Technik abzuhe-
fen und Magnesiumhydroxid oder Magnesiumoxid kostengünstig zur Verfügung zu stellen, wel-
ches insbesondere für die Anwendung als Zuschlagstoff bei der Herstellung ionenleitender Ke-
ramiken geeignet ist.

Die Aufgabe wurde durch das in den Ansprüchen definierte Verfahren und die in den Ansprü-
chen definierte Verwendung gelöst.

Eine für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete wasserhaltige Lösung oder Suspension
einer Magnesiumverbindung in Schritt (1) erhält man

(i) durch Umsetzung einer Organomagnesiumverbindung mit einem Aldehyd oder einem Keton
oder einem anderen Elektrophil und anschließende wässrige Aufarbeitung der Reaktionsmi-
schung bei einem pH-Wert von höchstens 10 oder

(ii) aus einem Magnesiumsalz dessen Calciumgehalt und/oder Kaliumgehalt jeweils
höchstens 100 ppm beträgt, bezogen auf das eingesetzte Magnesiumsalz.

Nach Variante (i) wird die wasserhaltige Lösung oder Suspension einer Magnesiumverbindung
in Schritt (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Umsetzung einer Organomagnesium-
verbindung erhalten.

Zur Herstellung der Organomagnesiumverbindung kann beispielsweise käuflich erhältliches
Magnesium durch Reaktion mit organischen Verbindungen in eine Form gebracht werden, die
es erlaubt die resultierende Organomagnesiumverbindung wie RMgX oder R_2Mg in einem or-
ganischen Lösungsmittel zu lösen oder zu suspendieren.

Dies kann beispielsweise durch Umsetzung von Magnesium mit einem Alkylhalogenid, Arylha-
logenid, Vinylhalogenid, Alkylhalogenid oder Alkarylhalogenid oder einem anderen organi-
schen Halogenid geschehen (auch als „Grignard-Reaktion“ bekannt) wobei in der Regel Orga-
nomagnesiumhalogenide (RMgX) oder Diorganomagnesiumverbindungen R_2Mg gebildet wer-
den. Bevorzugte organische Verbindungen sind hierbei organische Chloride, wie Alkylchloride,
Arylchloride, Arylalkylchloride, Alkarylchloride, beispielsweise C_1 - C_{10} -Alkylchloride wie Methyl-,
Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl- oder Decylchlorid, Benzylchlorid,
Chlorbenzol, Vinylchlorid oder Ähnliche. Die Grignard-Reaktion findet bevorzugt in aprotischen
etherischen Lösungsmitteln wie Diethylether, Methyl-tert.-Butylether, Tetrahydrofuran oder 2-
Methyltetrahydrofuran statt, kann jedoch auch in anderen geeigneten, dem Fachmann bekann-
ten Lösungsmitteln durchgeführt werden.

Durch Umsetzung mit einer weiteren Verbindung und anschließender Aufarbeitung kann das
zuvor organisch gebundene Magnesium als Salz freigesetzt werden. Hierzu kann beispielswei-

se die magnesiumorganische Verbindung RMgX oder R_2Mg mit einem Aldehyd oder einem Keton oder einem anderen Elektrophil umgesetzt werden, was in der Regel zu einer Spaltung der Magnesium-Kohlenstoffbindung im R-Mg -Teil der Organomagnesiumverbindung führt. Bevorzugt sind Aldehyde und Ketone.

5

Anschließend wird das Reaktionsgemisch in der Regel wässrig aufgearbeitet und die wässrige Phase von der organischen Phase mit üblichen Verfahren getrennt. Wässrige Aufarbeitung in Bezug auf dieses Reaktionsgemisch ist dem Fachmann bekannt und bedeutet üblicherweise, dass das Reaktionsgemisch mit Wasser und/oder einer wässrigen Protonensäure, beispielsweise anorganische Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder organischen Säuren wie Essigsäure versetzt wird, wobei sich üblicherweise die organische und die wässrige Phase trennen.

10

15

Die wässrige Aufarbeitung findet bei einem pH-Wert von höchstens 10, vorzugsweise höchstens 9,5 statt. Beispiele für pH-Werte der Aufarbeitung sind 0,1, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 9,5, 10.

20

Die wässrige Phase enthält neben Resten organischer Komponenten, beispielsweise Lösungsmittel, Magnesiumsalze, in der Regel gemischte Magnesiumsalze, beispielsweise $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{Cl})_2$ oder $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$. Der Wassergehalt der wässrigen Phase liegt üblicherweise über 50 Gew.-%, vorzugsweise über 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die wässrige Phase, inklusive gelöster und/oder suspendierter Bestandteile.

Die wässrige Phase kann ggf. durch Erhitzen oder Strippen von organischen Lösungsmittelresten befreit werden.

25

Eine auch im industriellen Maßstab gut geeignete Quelle derartiger wässriger Phasen ist die bei der Aufarbeitung von Grignard-Reaktionen anfallende magnesiumhaltige wässrige Phase (Abwasser), beispielsweise aus industriellen Syntheseprozessen in welchen organische Elektrophile mit Grignardverbindungen umgesetzt werden und dann wie oben beschrieben wässrig aufgearbeitet werden um das organische Zielmolekül zu isolieren.

30

Nach Variante (ii) wird die wasserhaltige Lösung oder Suspension einer Magnesiumverbindung in Schritt (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens aus einem Magnesiumsalz erhalten.

35

Als Magnesiumsalz kommen in Frage: Salze des Magnesiums mit anorganischen oder organischen Säuren, beispielsweise Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Magnesiumcarbonat, Magnesiumhydrogencarbonat, jeweils mit oder ohne Kristallwasser, bevorzugt ist Magnesiumchlorid mit oder ohne Kristallwasser (im folgenden auch als MgCl_2 bezeichnet).

40

Die im obigen Absatz genannten Magnesiumsalze haben vorteilhaft jeweils einen Calciumgehalt und/oder Kaliumgehalt von jeweils (bezogen auf Calciumgehalt oder Kaliumgehalt) höchstens 200 ppm, vorzugsweise höchstens 100 ppm, besonders bevorzugt höchstens 50 ppm, jeweils bezogen auf das für Schritt 1 des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte Magnesiumsalz. Der Calciumgehalt oder Kaliumgehalt wird hier als Gew.-ppm verstanden. Der Calci-

umgehalt und der Kaliumgehalt werden beide mit der bekannten Methode ICP-OES (Ion Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy) bestimmt. Hierbei wird die zu untersuchende Probe gelöst und in das Spektrometer eingebracht und deren Emission gegen einen quantitativen Standard gemessen.

5

In Schritt (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die unter Variante (i) oben beschriebene wasserhaltige Lösung oder Suspension einer Magnesiumverbindung mit einem Fällungsmittel gemischt.

10 Das Mischen kann mit den dem Fachmann bekannten Verfahren ohne oder vorzugsweise mit Rühren beispielsweise in einem offenen Rührbehälter geschehen.

Während oder nach dem Mischen wird die dem Fällungsmittel entsprechende schwer lösliche Magnesiumverbindung, zum Beispiel beim Einsatz einer wässrigen Base das Magnesiumhydroxid (hierin auch als $Mg(OH)_2$ bezeichnet), ausgefällt.

15

Die Fällung findet üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 100 °C statt und bei einem Umgebungsdruck von 1 atm(abs.), wobei aber auch Überdruck angewendet werden kann.

20

Geeignete Fällungsmittel sind Base, Oxin, anorganisches Phosphat und anorganisches Salz der Kohlensäure oder jegliche Mischungen daraus. Bevorzugte Fällungsmittel sind Basen.

25

Vorteilhaft werden als Base Natriumhydroxid oder Ammoniumhydroxid (wässrige Ammoniaklösung) eingesetzt, wenn das erfindungsgemäße Magnesiumhydroxid bzw. das daraus erhältliche Magnesiumoxid für die Herstellung ionenleitender Keramiken, insbesondere Natriumionenleitender Keramiken, verwendet werden soll.

30

Für andere Anwendungen kann die Umsetzung jedoch auch mit anderen Hydroxiden, wie Kalilauge durchgeführt werden.

35

Gut geeignet als Basen sind wässrige verdünnte Basen oder deren Mischungen, deren Wassergehalt im Bereich von 30 bis 99 Gew-% liegt, beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Ammoniumhydroxidlösung, bevorzugt Natronlauge oder Ammoniumhydroxidlösung.

Als Base kann auch Ammoniak als Gas eingesetzt werden, aus dem sich beispielsweise beim Einleiten in die wasserhaltige Lösung oder Suspension einer Magnesiumverbindung in Schritt (1) eine wässrige Lösung von Ammoniumhydroxid bildet.

40

Als Fällungsmittel ist auch Oxin (8-Hydroxychinolin) geeignet, welches das Magnesium als Magnesiumoxinat fällt.

Als Fällungsmittel sind auch anorganische Phosphate wie wasserlösliche Alkalimetallphosphate, wasserlösliche Alkalimetallhydrogenphosphate, wasserlösliche Alkalimetalldihydrogenphosphate, vorzugsweise Dinatriumhydrogenphosphat und/oder Ammoniumdihydrogenphosphat, Diammoniumhydrogenphosphat geeignet.

- 5 In einem gut geeigneten Verfahren zur Fällung von Magnesiumammoniumphosphat wird die wasserhaltige Lösung oder Suspension einer Magnesiumverbindung in Schritt (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens mit Ammoniak und Ammoniumchlorid auf pH 8 bis 9 gepuffert und anschließend mit wässriger Dinatriumhydrogenphosphatlösung versetzt, wodurch das Magnesiumammoniumphosphat als weißer, säurelöslicher Niederschlag erhalten wird.

- 10 Das Magnesium kann auch durch Zugabe von anorganischen Salzen der Kohlensäure, vorzugsweise Alkalimetallcarbonaten, beispielsweise Dinatriumcarbonat (Na_2CO_3), als Carbonat aus der wasserhaltigen Lösung oder Suspension einer Magnesiumverbindung in Schritt (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens gefällt werden.

- 15 Schritt (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist fakultativ. Wird er durchgeführt, was bevorzugt ist, so wird die Mischung aus Schritt (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einem Flockungshilfsmittel versetzt, wobei die Zugabeart, Flockungsmittel zur Mischung oder Mischung zum Flockungsmittel oder andere Varianten nicht kritisch ist. Das Versetzen kann beispielsweise in dem Rührbehälter aus Schritt (1) geschehen, oder während des Überführens in einen zweiten Behälter.

- 20 Flockungshilfsmittel sind grundsätzlich bekannt. Es sind meist hochmolekulare organische Stoffe wie Polymere oder Polyelektrolyte.

- 25 Bei dem erfindungsgemäßen Flockungshilfsmittel handelt es sich beispielsweise um ein anionisches oder kationisches oder neutrales (synonym: nicht-ionisches) organisches hochmolekulares Flockungshilfsmittel oder um eine Kombination hieraus.

- 30 Beispiele für erfindungsgemäße anionische Flockungshilfsmittel sind Polyacrylsäuresalze der Alkalimetalle - wie Poly(natriumacrylat) - und mit Carboxylgruppen substituiertes Polyacrylamid.

- Beispiele für neutrale (synonym: nicht-ionische) erfindungsgemäße Flockungshilfsmittel sind Polyacrylamid, Poly(ethyleneoxid) oder Polymerisate des 1-Vinyl-2-pyrrolidon, N-Vinylformamid.

- 35 Erfindungsgemäße Flockungshilfsmittel sind beispielsweise in der Broschüre „Sedipur® types for water treatment“ der TENSID CHEMIE / BASF Group vom August 2002 beschrieben. Beispiele für derartige Flockungshilfsmittel sind Polyacrylamid (nicht-ionisch), mit Carboxylgruppen substituiertes Polyacrylamid (anionisch), mit COR-Gruppen substituiertes Polyacrylamid ($\text{R} = \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$) (kationisch), Polyethylenimin (PEI), Poly-DADMAC, Polyamine (siehe Seite 7 der genannten Broschüre).
- 40

Bevorzugt als erfindungsgemäße Flockungshilfsmittel sind nicht-ionische oder anionische Flockungshilfsmittel, beispielsweise Polyacrylamid (nicht-ionisch), mit Carboxylgruppen substituiertes Polyacrylamid (anionisch), Polyacrylsäuresalze der Alkalimetalle (anionisch) besonders bevorzugt sind nicht-ionische Flockungshilfsmittel, beispielsweise Polyacrylamid.

5

Die Menge des Flockungshilfsmittels bezogen auf die Masse des in der Mischung aus Schritt (1) enthaltenen Magnesiums ist variabel, wobei 1 mg reines Fällungsmittel pro g Magnesium nicht unterschritten werden sollte und wobei mehr als 10 mg reines Fällungsmittel pro g Magnesium in der Regel keine Wirkungsverbesserung mehr erbringen.

10

Durch Zugabe von wässrigen Basen wie NaOH oder wässriger NH_3 -Lösung oder NH_3 -Gas kann der pH-Wert der wässrigen Phase angehoben werden, sodass Magnesiumhydroxid ausfällt. Dieses kann von der Mutterlauge nach dem Fachmann bekannten Methoden abgetrennt werden und in der vorliegenden Form weiterverarbeitet werden.

15

Das Magnesiumhydroxid kann alternativ auch mit Wasser gewaschen werden, um beispielsweise den Gehalt an nicht erwünschten Ionen zu senken. So kann beispielsweise der Chloridgehalt des Magnesiumhydroxids durch Waschen mit Wasser gesenkt werden.

20

Die Abtrennung des aus dem alkalischen wässrigen Medium ausfällten Magnesiumhydroxids ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) zum Beispiel durch Sedimentation kann beschleunigt werden, wenn ein Flockungsmittel zu dem wässrigen Medium in welchem das Magnesiumhydroxyd enthalten ist hinzugegeben wird.

25

In Schritt (3) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird aus der Mischung des Schrittes (1) und gegebenenfalls des Schrittes (2) der Feststoff von der Flüssigkeit getrennt. Dies kann nach dem Fachmann bekannten üblichen Verfahren, wie Filtration, Sedimentation, Zentrifugierung oder dergleichen, vorzugsweise Sedimentation, geschehen. Beispielsweise wird das Gemisch aus Schritt (1) und gegebenenfalls Schritt (2) in einen Behälter überführt, beispielsweise gepumpt und ruhen gelassen, wobei eine Sedimentation stattfindet (Sedimentation 1) in welcher sich der Feststoff von der Flüssigkeit trennt. Dieser Behälter ist beispielsweise ein Schwerkraftabscheider, beispielsweise ein Absetzbecken.

30

35

Die abgetrennte Flüssigkeit (Abwasser 1) kann ganz oder teilweise wieder als Extraktionsmittel eingesetzt werden oder aber verworfen werden. In einer bevorzugten Ausführung wird die Flüssigkeit teilweise zurückgeführt oder verworfen, in einer besonders bevorzugten Ausführung wird die Flüssigkeit verworfen.

40

Schritt (4) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist fakultativ. Wird er durchgeführt, was bevorzugt ist, wird der in Schritt (3) abgetrennte Feststoff mit Wasser gemischt, vorzugsweise unter Rühren. Dies kann beispielsweise in einem offenen Rührbehälter geschehen.

Das erhaltene Gemisch kann dann mit einem erfindungsgemäßen Flockungshilfsmittel versetzt werden, wobei die Zugabeart, Flockungsmittel zur Mischung oder Mischung zum Flockungsmittel oder andere Varianten nicht kritisch ist. Das Versetzen kann beispielsweise in dem genannten Rührbehälter geschehen, oder während des Überführens in einen zweiten Behälter. Als

5 erfindungsgemäße Flockungshilfsmittel kommen die oben beschriebenen, inklusive der als bevorzugt oder besonders bevorzugt genannten Gruppen oder Individuen, zur Anwendung. Bevorzugt ist, dass das erhaltene Gemisch mit einem wie voranstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Flockungshilfsmittel versetzt wird.

- 10 Schritt (5) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist fakultativ, Wird er angewendet, wird aus der Mischung des Schrittes (4) der Feststoff von der Flüssigkeit getrennt, wie oben unter Schritt (3) beschrieben.

- 15 Die abgetrennte Flüssigkeit (Abwasser 2) kann ganz oder teilweise wieder in Schritt 1 anstelle des Wassers eingesetzt werden, oder aber verworfen werden. In einer bevorzugten Ausführung wird die Flüssigkeit teilweise zurückgeführt oder verworfen, in einer besonders bevorzugten Ausführung wird die Flüssigkeit teilweise zurückgeführt.

- 20 Schritt (6) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist fakultativ, Wird er angewendet, werden die Schritte (4) und (5) des erfindungsgemäßen Verfahrens einmal oder mehrmals wiederholt. In einer bevorzugten Ausführung werden die Schritte (4) und (5) jeweils einmal ausgeführt und nicht wiederholt, Schritt (6) also nicht angewendet.

- 25 Die Schritte (1) bis (6) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden im allgemeinen in einem Temperaturbereich von 10 °C bis 100°C durchgeführt. Bevorzugt werden diese Schritte in einem Temperaturbereich von 15 °C bis 50 °C durchgeführt, ganz besonders bevorzugt werden diese Schritte in einem Temperaturbereich von 15 °C bis 30 °C durchgeführt. In einer alternativen Ausführung kann Schritt drei auch im Temperaturbereich von 30 C bis zum Siedepunkt des Gemisches durchgeführt werden. Die Schritte eins, zwei, drei und vier können in einem Druck-
- 30 bereich von 100 mbar bis 10000 mbar durchgeführt werden. Die Durchführung erfolgt bevorzugt bei atmosphärischem Druck.

- 35 In Schritt (7) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die nach den oben genannten Schritten erhaltene abgetrennte Magnesiumverbindung, vorzugsweise des Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), beispielsweise zusammen mit den in ihr enthaltenen Resten des Wassers mit den üblichen Methoden zur Trocknung anorganischer Suspensionen oder Pasten, zum Beispiel Sprühtrocknung, Wirbelschichttrocknung, getrocknet werden. Wird die Trocknung in Schritt (7) nicht durchgeführt, so enthält die nach dem letzten Verfahrensschritt abgetrennte Magnesiumverbindung, vorzugsweise das Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), noch Reste von Wasser.

- 40 Diese wasserhaltige Magnesiumverbindung, oder die nach Schritt (7) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Magnesiumverbindung, jeweils vorzugsweise das Magnesiumhydroxid

(Mg(OH)₂), können zur Herstellung von Magnesiumoxid durch thermische Behandlung der Magnesiumverbindung, vorzugsweise des Magnesiumhydroxids (Mg(OH)₂), im Bereich von 600 bis 3000 °C und/oder zur Herstellung von gesinterten Formkörpern verwendet werden, wie beispielsweise im folgenden, etwas weiter unten beschrieben.

5

Wird die gemäß vorliegendem Verfahren erhältliche Magnesiumverbindung, vorzugsweise das Magnesiumhydroxid (Mg(OH)₂) zum Beispiel einer thermischen Behandlung im Bereich von 600 bis 1000 °C, bevorzugt bei ca. 900 °C, unterzogen so erhält man üblicherweise ein calciniertes Magnesiumoxid, das mit Wasser abbindet und das beispielsweise zur Herstellung von ionenleitenden Keramiken verwendet werden kann.

10

Wird die gemäß vorliegendem Verfahren erhältliche Magnesiumverbindung, vorzugsweise das Magnesiumhydroxid (Mg(OH)₂) zum Beispiel einer thermischen Behandlung im Bereich von 1200 bis 2800 °C unterzogen so erhält man üblicherweise ein Magnesiumoxid, das mit Wasser nicht mehr abbindet. Dieses wird in der Fachwelt auch als „Sintermagnesia“ bezeichnet. Dieses Sintermagnesia, vorzugsweise jenes welches bei einer Temperatur von ca. 1200 bis ca. 1500 °C erhältlich ist, wird beispielsweise zur Herstellung von feuerfesten Materialien, beispielsweise Magnesiumoxid-Tiegeln, verwendet.

15

Derartige Magnesiumoxidtiegel können wiederum zur Herstellung ionenleitender Keramiken verwendet werden, dergestalt, dass die Grünkörper der ionenleitenden Keramik in den Magnesiumoxidtiegeln gesintert werden, wie beispielsweise unten beschrieben.

20

Wird die gemäß vorliegendem Verfahren erhältliche Magnesiumverbindung, vorzugsweise das Magnesiumhydroxid (Mg(OH)₂) zum Beispiel einer thermischen Behandlung im Bereich von 2800 bis 3000 °C, beispielsweise in einem Lichtbogenofen, unterzogen so erhält man üblicherweise ein Magnesiumoxid, das mit Wasser nicht abbindet. Dieses wird in der Fachwelt auch als „Schmelzmagnesia“ bezeichnet. Dieses Material hat in der Regel die höchste Härte.

25

Als gesinterte Formkörper, die auch als „Keramik“ bezeichnet werden, kommen grundsätzlich alle Körper mit regelmäßiger oder unregelmäßiger Form in Frage, beispielsweise beidseitig offene Zylinder, wie Röhren; einseitig geschlossene Zylinder, beispielsweise sogenannte Tiegel; runde Scheiben, eckige Platten, Stäbe und Röhren mit Lochmuster.

30

Beispielsweise sind die gesinterten Formkörper, vorzugsweise einseitig geschlossene Zylinder; runde Scheiben oder eckige Platten ionenleitende Keramiken, vorzugsweise alkalimetallionenleitende Keramiken. Ionенleitende Keramiken sind beispielsweise in J.L. Sudworth and A.R. Tilley, The Sodium Sulphur Battery, Chapman and Hall, New York (1985) beschrieben. Sie werden beispielsweise in elektrochemischen Prozessen, wie Elektrolysezellen oder elektrischen Batterien verwendet.

35

In einer ersten Ausführungsform wird die wasserhaltige Magnesiumverbindung oder die nach Schritt (7) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Magnesiumverbindung, vorzugsweise jeweils das Magnesiumhydroxid (Mg(OH)₂), im Temperaturbereich von 600 bis 3000 °C, bei-

40

- spielsweise 600 bis 1000 °C, 1200 bis 2800 °C, 2800 bis 3000 °C im allgemeinen in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, vorzugsweise Luft, thermisch behandelt. Die thermische Behandlung, in der Fachwelt auch als „Calzinieren“ bezeichnet, findet üblicherweise in den dem Fachmann bekannten Apparaturen, wie Drehrohröfen, Muffelöfen, Lichtbogenöfen (letztere besonders für die Temperaturen im Bereich von 2800 bis 3000 °C) statt. Diese thermische Behandlung wandelt die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Magnesiumverbindung in Magnesiumoxid (MgO), auch Magnesia genannt, um, und zwar, wie oben beschrieben, in calciniertes Magnesiumoxid das mit Wasser abbindet, Sintermagnesia oder Schmelzmagnesia.
- Das erfindungsgemäße Magnesiumoxid kann dann zur Herstellung der oben beschriebenen gesinterten Formkörper, inklusive deren bevorzugte oder besonders bevorzugte Ausführungsformen, weiterverwendet werden. Beispielsweise kann das erfindungsgemäße Magnesiumoxid, vorzugsweise jenes welches bei einer Temperatur von ca. 1200 bis ca. 1500 °C erhältlich ist, zur Herstellung von gesinterten Formkörpern, vorzugsweise einseitig geschlossenen Zylindern, sogenannten „Tiegeln“, verwendet werden.
- Diese Tiegel können auch modulartig aufgebaut sein, beispielsweise enthalten sie einen einseitig geschlossenen Zylinder als Basis auf dessen offene Seite ein beidseitig offener Zylinder oder mehrere beidseitig offenen Zylinder aufgesetzt und verbunden sein können und wobei diese Tiegel mit einem Deckel, egal welcher Geometrie, abgedeckt sein können.
- Die erfindungsgemäßen gesinterten Formkörper, vorzugsweise die hierin beschriebenen Tiegel, können beispielsweise zur Herstellung ionenleitender Keramiken verwendet werden, beispielsweise indem man den Vorstufenformkörper (Grünkörper) der ionenleitenden Keramik in dem hierin beschriebenen Tiegel aus erfindungsgemäßigem Magnesiumoxid platziert und einer thermischen Behandlung unterzieht.
- In einer Variante der ersten Ausführungsform wird die Magnesiumverbindung in Schritt (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einer wässrigen Ammoniak-Lösung gefällt und dann im Temperaturbereich von 600 bis 3000 °C, beispielsweise 600 bis 1000 °C, 1200 bis 2800 °C, 2800 bis 3000 °C im allgemeinen in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, vorzugsweise Luft, thermisch behandelt. Diese thermische Behandlung wandelt die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Magnesiumverbindung in Magnesiumoxid (MgO) um welches sich durch besonders niedrige Chlorid-Gehalte auszeichnet. Das Magnesiumoxid kann dann zur Herstellung der oben beschriebenen gesinterten Formkörper, inklusive deren bevorzugte oder besonders bevorzugte Ausführungsformen, weiterverwendet werden.
- In einer zweiten Ausführungsform kann die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene wasserhaltige Magnesiumverbindung oder die in Schritt 7 getrocknete Magnesiumverbindung, vorzugsweise das Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), auch mit weiteren Zusatzstoffen, beispielsweise Aluminiumoxid (Al_2O_3) und/oder Natriumsalzen und Binder gemischt werden und beispielsweise in wässriger Suspension gemahlen werden und dann getrocknet, vorzugsweise sprühgetrocknet, werden. Diese modifizierte Magnesiumverbindung, vorzugsweise Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), kann dann zur Herstellung der oben beschriebenen gesinterten Formkörper, inklusive deren bevorzugte oder besonders bevorzugte Ausführungsformen, beispiels-

weise ionenleitende Keramiken, vorzugsweise alkalimetallionenleitende Keramiken, oder den hierin beschriebenen Tiegeln, weiterverwendet werden.

Beispiele

5

Beispiel 0

Das aus der großtechnischen Umsetzung eines Grignard-Reagenzes (RMgX) mit einem Elektrophil und anschließende saure, wässrige Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhaltene Abwasser (pH = 9,3) wurde eingedampft und der Rückstand analysiert. Der Calciumgehalt lag bei <10 ppm. Eine typische Zusammensetzung weiterer Komponenten war: Mg ca. 19 g/ 100 g und ca. 35 g/ 100 g Chlor als Chlorid.

Beispiel 1

Das Abwasser gemäß Beispiel 0 wurde mit 25%iger wässriger Ammoniak-Lösung auf pH = 10,4 eingestellt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Gemisch aus Feststoff und Flüssigkeit für ca. 5 Stunden über eine Membrannutsche filtriert. Danach wurde der Feststoff mit 100 mL Wasser gemischt und auf ca. 100 °C erhitzt (15 min). Danach wurde das Gemisch abgekühlt und über eine Membrannutsche filtriert. Die Wäsche mit Wasser wurde noch zweimal wiederholt. Anschließend wurde der Rückstand aus Magnesiumhydroxyd getrocknet (120 °C, 10 mbar) und analysiert: Magnesiumgehalt 41 g /100 g Substanz; Chlorgehalt 1000 ppm.

Das Beispiel zeigt unter anderem, dass die Filtration langsam verläuft.

Beispiel 2

Das aus Beispiel 1 erhaltene Material wurde eine Stunde bei 1000 °C in Luftatmosphäre in einem Muffelofen erhitzt. Eine Analyse des entstandenen Magnesiumoxids ergab: ca. 59 g Mg/ 100 g; 10 ppm Cl.

Dieses Beispiel zeigt, dass durch Calzinieren des mit wässriger Ammoniak-Lösung gefällten $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bei 1000 °C das $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in MgO umgewandelt wird und dabei der Chlorgehalt auf sehr tiefe Werte gesenkt werden kann.

Beispiel 3

Das Abwasser gemäß Beispiel 0 wurde mit 25%iger wässriger NaOH-Lösung (Natronlauge) auf pH = 11,5 eingestellt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Gemisch aus Feststoff und Flüssigkeit über eine Membrannutsche filtriert. Ein Teil des Feststoffs des rohen Magnesiumhydroxids wurde getrocknet und analysiert: Magnesiumgehalt: 32 g/ 100 g; Chlorgehalt: 13,1 g/ 100 g.

Danach wurde der restliche Feststoff des rohen Magnesiumhydroxids vier Mal mit je 50 mL Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand getrocknet (120 °C, 10 mbar) und analysiert: Magnesiumgehalt 40 g /100 g Substanz; Chlorgehalt 1000 ppm.

Beispiel 4

Das Abwasser gemäß Beispiel 0 wurde mit 25%iger wässriger Ammoniak-Lösung auf pH = 11,5 eingestellt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Gemisch über eine Membrannutsche filtriert. Ein Teil des Feststoffs des rohen Magnesiumhydroxids wurde getrocknet und analysiert: Magnesiumgehalt: 39 g/ 100 g; Chlorgehalt: 2,5 g/ 100 g.

Danach wurde der restliche Feststoff des rohen Magnesiumhydroxids vier Mal mit je 50 mL Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand getrocknet (120 C, 10 mbar) und analysiert: Magnesiumgehalt 41 g /100 g Substanz; Chlorgehalt 1400 ppm.

- 10 Die Beispiele 3 und 4 zeigen, dass das Magnesiumhydroxid durch Zugabe von Natronlauge oder Ammoniak-Lösung erhalten werden kann. Das Waschen kann auch bei Raumtemperatur erfolgen und senkt den Chlorgehalt.

Beispiel 5

- 15 Das Abwasser gemäß Beispiel 0 (1 kg) wurde mit 25%iger wässriger AmmoniakLösung (224 g) versetzt (pH = 10,3) und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt sedimentiert nach Ausschalten des Rührers nicht.

- Anschließend wurden 50 g einer 0,1 Gew.-%igen wässrigen Sedipur® NF106 (nicht-ionisches Polyacrylamid mit mittlerem bis hohem Molgewicht) Lösung zugegeben. Die Mischung wurde für 7 min gerührt. Nach ca. 30 Sekunden setzte sich das ausgefallene $Mg(OH)_2$ vollständig ab. Der Mg-Gehalt des Überstands beträgt <1000 ppm. Das so erhaltene $Mg(OH)_2$ konnte problemlos vom Überstand durch Filtration abgetrennt werden.

Beispiel 6

- 25 Das Abwasser gemäß Beispiel 0 (100 g) wurde mit 20 g einer 25%igen Ammoniak -Lösung versetzt.

Durch Zugabe diverser Flockungsmitteltypen, wie im folgenden beschrieben, wurde das entstandene $Mg(OH)_2$ ausgefällt.

- 30 Bei Verwendung einer 0,1%igen wässrigen Lösung des nicht-ionischen Flockungsmittels Sedipur®NF 104 (mittleres bis hohes Molgewicht) wurden 1,7 mL Sedipur-Lösung benötigt, um eine gute, sichtbare Flockung zu erhalten, bei Zugabe von insgesamt 5 mL dieser Lösung war eine rasche Fällung unter Bildung großer Flocken zu erkennen.

- 35 Bei Verwendung einer 0,1%igen wässrigen Lösung des nicht-ionischen Flockungsmittels Sedipur® NF 106 (mittleres bis hohes Molgewicht) wurden 1,7 mL Sedipur-Lösung benötigt, um eine gute, sichtbare Flockung zu erhalten, bei Zugabe von insgesamt 4 mL dieser Lösung war eine rasche Fällung unter Bildung großer Flocken zu erkennen.

- 40 Bei Verwendung einer 0,1%igen wässrigen Lösung des anionischen Flockungsmittels Sedipur® AF 900 wurden ca. 10 mL Sedipur-Lösung benötigt, um eine sichtbare Flockung und langsamere Fällung zu erhalten.

Bei Verwendung einer 0,1%igen wässrigen Lösung des kationischen Flockungsmittels Sedipur CF 803 war nach Zugabe von >15 mL Sedipur-Lösung keine sichtbare Flockung zu erkennen.

- 5 Dieses Beispiel zeigt, dass nicht-ionische und anionische Flockungsmittel für die Trennung des gewonnenen $\text{Mg}(\text{OH})_2$ von der Mutterlauge geeignet sind. Besonders geeignet sind nicht-ionische Flockungsmittel mit mittlerem bis hohem Molgewicht, was unter anderem daran zu erkennen ist, dass man geringere Mengen davon zusetzen muss um eine rasche Fällung zu erreichen.

10

Beispiel 7

- Das Abwasser gemäß Beispiel 0 (300 g) wurde mit 25%iger wässriger Natronlauge- (29 g) versetzt (pH = 11,65) und für 60 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt sedimentiert nach Ausschalten des Rührers nicht. 90 mL dieser Suspension wurden anschließend mit 2 g einer
- 15 0,1%igen (w/w) wässrigen Sedipur® NF104 (nicht-ionisches Polyacrylamid mit mittlerem bis hohem Molgewicht) versetzt. Die Mischung wurde für 7 min gerührt. Nach ca. 30 Sekunden setzte sich das ausgefallene $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vollständig ab. Das so erhaltene $\text{Mg}(\text{OH})_2$ konnte problemlos vom Überstand durch Filtration abgetrennt werden. Der Filterkuchen wurde bei 120 °C im Vakuum (10 mbar) getrocknet und anschließend bei 1200 °C kalzinieren.
- 20 betrug der Chlorid-Gehalt 2900 ppm, nach dem Kalzinieren betrug der Chlorid-Gehalt 30 ppm. Der Mg-Gehalt des so erhaltenen MgO entsprach dem theoretischen Gehalt von 59 g/100 g.

- Dieses Beispiel zeigt dass die kombinierte Anwendung von NaOH-Lösung (Natronlauge) und Flockungsmittel zu einer raschen Fällung als $\text{Mg}(\text{OH})_2$ führt und das Produkt nach Calcinieren
- 25 einen niedrigeren Chlorgehalt von < 50 ppm hat,

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Magnesiumverbindungen durch Fällung, worin man
5 (1) eine wasserhaltige Lösung oder Suspension einer Magnesiumverbindung mit einem Fällungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe Base, Oxin, anorganisches Phosphat und anorganisches Salz der Kohlensäure, mischt und die entsprechende Magnesiumverbindung ausfällt,
(2) die Mischung aus Schritt (1) gegebenenfalls mit einem Flockungshilfsmittel versetzt,
(3) aus der Mischung des Schrittes (1) und gegebenenfalls des Schrittes (2) den Feststoff von der Flüssigkeit trennt,
10 (4) gegebenenfalls den abgetrennten Feststoff im Beisein oder in Abwesenheit eines Flockungshilfsmittels mit Wasser mischt,
(5) gegebenenfalls aus der Mischung des Schrittes (4) den Feststoff von der Flüssigkeit trennt
15 (6) gegebenenfalls die Schritte (4) und (5) einmal oder mehrmals wiederholt
(7) und gegebenenfalls den abgetrennten Feststoff, gegebenenfalls nach Zusatz weiterer Verbindungen, trocknet,
dadurch gekennzeichnet, dass die wasserhaltige Lösung oder Suspension einer Magnesiumverbindung in Schritt (1) erhalten wird (i) durch Umsetzung einer Organomagnesiumverbindung mit einem Aldehyd oder einem Keton oder einem anderen Elektrophil
20 und anschließende wässrige Aufarbeitung der Reaktionsmischung bei einem pH-Wert von höchstens 10 oder (ii) aus einem Magnesiumsalz, dessen Calciumgehalt und/oder Kaliumgehalt jeweils höchstens 200 ppm beträgt, bezogen auf das eingesetzte Magnesiumsalz.
25
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Fällungsmittel in Schritt (1) eine Base ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, wobei die Base Hydroxide sind und die Magnesiumverbindung Magnesiumhydroxid ist.
30
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, wobei die Base Natriumhydroxid oder Ammoniumhydroxid ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, wobei die Trennung des Feststoffs von der Flüssigkeit in den Schritten (3) und/oder (5) durch Sedimentation geschieht.
35
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, wobei Schritt (4) obligatorisch durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, wobei Schritt (2) und/oder (4) obligatorisch und in Gegenwart eines Flockungshilfsmittels durchgeführt wird bzw. werden.
40
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, wobei das Flockungshilfsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe anionische, kationische, neutrale Flockungshilfsmittel.

- 5 9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, wobei das Flockungshilfsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe Polyacrylamid (nicht-ionisch), mit Carboxylgruppen substituiertes Polyacrylamid (anionisch), mit COR-Gruppen substituiertes Polyacrylamid ($R = O-CH_2-CH_2-N(CH_3)_3Cl$) (kationisch), Polyethylenimin (PEI), Poly-DADMAC, Polyamine.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, wobei man die Flüssigkeit aus Schritt (5) vollständig oder teilweise in Schritt (4) als Medium zum Mischen zurückführt.
- 15 11. Verwendung der, gemäß dem in Anspruch 1 bis 10 definierten Verfahren, erhaltenen Magnesiumverbindung zur Herstellung von Magnesiumoxid durch thermische Behandlung der Magnesiumverbindung im Bereich von 600 bis 3000 °C.
- 20 12. Verwendung der, gemäß dem in Anspruch 1 bis 10 definierten Verfahren, erhaltenen Magnesiumverbindung oder des gemäß Anspruch 11 erhaltenen Magnesiumoxids zur Herstellung von gesinterten Formkörpern.
- 25 13. Verwendung des, gemäß dem in Anspruch 3 bis 10 definierten Verfahren, erhaltenen Magnesiumhydroxids oder des gemäß Anspruch 11 erhaltenen Magnesiumoxids zur Herstellung von gesinterten Formkörpern.
- 30 14. Verwendung nach Anspruch 12 bis 13, wobei die Formkörper offene Zylinder oder einseitig geschlossene Zylinder, runde Scheiben oder eckige Platten sind.
- 35 15. Verwendung nach Anspruch 12 bis 14, wobei die Formkörper ionenleitende Keramiken sind.
- 40 16. Verwendung nach Anspruch 12 bis 15, wobei die Formkörper alkalimetallionenleitende Keramiken sind.
17. Verwendung nach Anspruch 12 bis 16, wobei die Magnesiumverbindung oder das Magnesiumoxid zusammen mit anderen Komponenten verwendet wird.
18. Verwendung nach Anspruch 12 bis 14, wobei die gesinterten Formkörper zur Herstellung von ionenleitenden Keramiken verwendet werden.
19. Verwendung der in Anspruch 12 bis 14 und 17 definierten gesinterten Formkörper zur Herstellung von ionenleitenden Keramiken.