

УДК 547.791.8

О.М. Дуда¹, І.Ю. Костів^{1,2}

Осадження магній гідроксиду з хлоридмагнієвих розчинів, декарбонізованим доломітом за низької температури

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна
²Державний науково-дослідний інститут галургії, м. Калуш

Наведені результати термічної обробки природного доломіту за різної температури і тривалості процесу. Вказана можливість взаємодії магній оксиду доломіту з магній хлоридом у рідкій фазі. Проведено кількісну аналізу та вказано склад одержаних продуктів.

Ключові слова: доломіт, декарбонізований доломіт, хлоридмагнієві відходи, прожарювання.

О.М. Duda¹, I.Yu. Kostiv^{1,2}

Precipitation of Magnesium Hydroxide with Magnesium Chloride Solutions by Incarbonic Dolomite at Low Temperature

¹Vasyl Stefanyk¹ Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
²The State Scientific Research Institute of Gallurgy, Kalush

The results of heat treatment of natural dolomite at different temperature and duration of the process. The indicated possibility of interaction of magnesium oxide from dolomite magnesium chloride in liquid phase. And quantitative analysis indicated the composition of products obtained.

Our mission is to research utilization magnesium chloride waste collected within the period of the potash industry. And also to develop a method using natural and man-made resources in obtaining commodity products. You can use incarbonic dolomite, from which the interaction with magnesium chloride solutions obtained by various products, including magnesium oxide.

Key words: caustic dolomite, incarbonic dolomite, magnesium chloride solutions, calcination.

Стаття постуила до редакції 21.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

Для утилізації хлоридмагнієвих розчинів, які утворюються як відходи калійних виробництв, з використанням природних доломітів, ведуться дослідження безвідходних технологій магній оксиду.

Мета та завдання дослідження полягали в утилізації хлоридмагнієвих відходів, які нагромадились за час діяльності калійних виробництв та у розробці методу використання природних і техногенних ресурсів з одержанням товарних

продуктів. Для цього можна використовувати декарбонізований доломіт, з якого при взаємодії з хлоридмагнієвими розчинами одержують різні продукти, зокрема, магній оксид. Концентровані розчини кальцій хлориду можна застосовувати як протижеледні засоби, а магній оксид у результаті прожарювання у певному інтервалі температур утворює активний магній оксид. Внаслідок цього масова частка магній оксиду в декарбонізованому доломіті зростає, тому такий доломіт може бути сировиною для виробництва магнезіальних в'язучих.

I. Теоретична частина

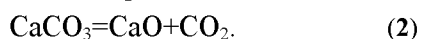
Хлоридмагнієві відходи перероблення калійних руд мають наступний склад, % мас.: K^+ – 0,96; Mg^{2+} – 6,75; $NaCl$ – 2,14; SO_4^{2-} – 2,81; Cl^- – 18,45; H_2O – 68,90.

Ці відходи є концентрованим розчином магній хлориду. Отже, доцільно вилучати з відходів сполуки магнію та переробляти їх на магній оксид. Для осадження магнію можна застосувати прожарені карбонатні породи.

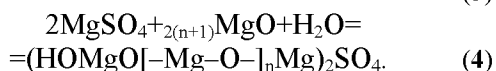
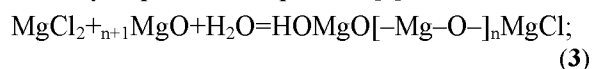
Доломіт під час термічної обробки розкладається з вивільненням карбон діоксиду. За температури 823 К починає розкладатися магній карбонат на оксид, при цьому від тривалости прожарювання залежить ступінь розкладу:



Кальцій карбонат починає розкладатися за температури ~ 1098 К за реакцією:



Одержаний за різних умов магній оксид (каустичний доломіт) має, відповідно, і різну хемічну активність. Магній оксид реагує з концентрованими розчинами магнієвих солей з утворенням неорганічного полімеру – оксихлоридного або сульфоксидного магнезійного цементу за рівняннями реакцій [3]:



Під час взаємодії декарбонізованого за температури 1173 К доломіту з холодною водою кальцій оксид реагує за схемами:



З гарячою водою магній оксид гідратується за схемою:



Сухий розкладений за такої температури та тривалости розкладу 2 год. доломіт має наступний склад (табл. 1):

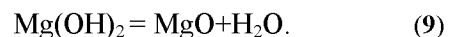
Таблиця 1

Склад декарбонізованого доломіту за температури 1073 К

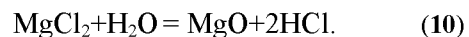
Компонент	Вміст
$CaCO_3$	49,6
CaO	9,6
$MgCO_3$	12,1
MgO	28,7

Під час взаємодії з 25 % розчином магній хлориду за температури 353 К утворюються кальцій і магній гідроксиди та кальцій хлорид,

внаслідок реакцій (5), (6) і (8), та нагрівання за температури 873 К магній гідроксид втрачає воду і утворює активний оксид за схемою:



В основі процесів переробки розчинів магній хлориду лежить взаємна система:



За нормальних умов рівновага реакції зміщена вліво, а за високих температур напрям реакції змінюється і стають стійкими продукти гідролізу: оксид або основні магній хлориди та водень хлорид.

Температура топлення шестиводного кристалогідрату магній хлориду ~ 390 К, температури, за яких кристалічна шестиводна сіль дегідратується наступні (табл. 2):

Таблиця 2

Температури топлення хлоридмагнієвих кристалічних систем

Кристалогідрат	T, К
$MgCl_2 \times 4H_2O$	433
$MgCl_2 \times 2H_2O$	463
$MgCl_2 \times H_2O$	513
$MgOHCl$	558

В інтервалі 558-753 К встановлюється рівновага реакції:



Температура розкладу магній гідроксихлориду і рівноваги за реакцією (10) вища за 793 К. Тому, під час взаємодії декарбонізованого доломіту з магній хлоридом за температури вище 390 К неможливо уникнути часткового гідролізу магній хлориду.

II. Експериментальна частина

Для того, щоб максимально очистити каустичний доломіт від розчинних солей, збагачений активним магній оксидом, одержаний шляхом прожарювання з магній хлоридом, проводилися дослідження за температури меншої за 390 К, тобто температури початку гідролізу магній хлориду. З цією метою було проведено дослідження впливу тривалости процесу на ступінь осадження магній гідроксиду.

Було проведено прожарювання природного доломіту розміром 0,3 мм на протязі 2 год. за температури 1173 К, після чого одержаний декарбонізований продукт змішували з розчином магній хлориду з концентрацією 25 % мас. у стехіометричних співвідношеннях за рівнянням реакції (6). Одержану суспензію підсушували за температури 353 К, інтенсивно перемішували до пастоподібного стану. Зразки одержаної пасти брали по 50 г і по 112 г 25 % розчину магній хлориду і витримували в сушильній шафі за

температури 373 К протягом 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 хв., не допускаючи повного висушування суміші, щоб уникнути припинення йонообмінних процесів.

Концентрацію хлорид-йонів у фільтраті після першого промивання продукту визначали методом Мора, а йони кальцію і магнію – комплексометрично. Одержану магнезійну виділяли із залишку непрореагованих карбонатів центрифугуванням та декантуванням і очищали промиванням на вакуум-фільтрі до відсутності хлорид-йонів. Далі промитий осад прожарювали в муфельній печі за температури 873 К для одержання активного магній оксиду.

III. Результати та обговорення

Фільтрат практично є розведеним розчином кальцій хлориду, в якому можуть бути присутні залишки магній хлориду. Результати аналізу фільтрату приведені в табл. 3.

Таблиця 3

Склад фільтрату після промивання прожареного доломіту (%)

Час термообробки, хв.	Склад фільтрату		
	г/л		%
	Ca ²⁺	Cl ⁻	
15	0,1523	0,3795	0,67
30	0,1530	0,3795	0,67
60	0,1580	0,3795	0,70
90	0,1706	0,3795	0,75
120	0,1845	0,3795	0,81
180	0,1853	0,3795	0,82
240	0,1855	0,3795	0,82

Залежність концентрації кальцій хлориду в рідкій фазі від тривалості термообробки приведена на рис. 1 [C_{кх} – масова частка кальцій хлориду (%)].

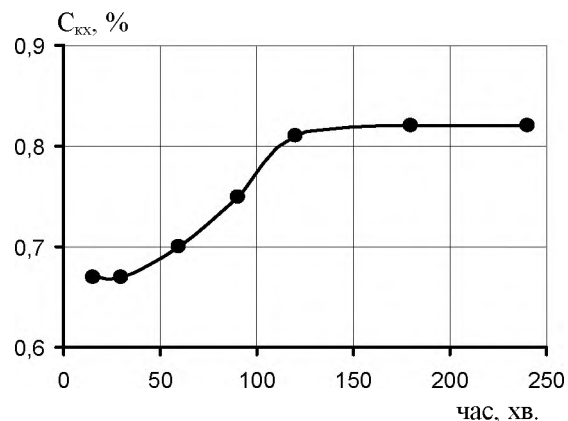


Рис. 1. Залежність концентрації кальцій хлориду в рідкій фазі від тривалості термообробки доломіту.

Далі промитий залишок кожної проби промивали дистильованою водою у співвідношенні 1:1 та перемішували до однорідної суспензії, розділяли на центрифугі до чіткої межі розподілу фаз: рідкої, твердої високодисперсної білого кольору, твердого важкого осаду сірого кольору. Рідку фазу обережно відділяли від твердої, далі легку високодисперсну фазу відділяли від залишку.

Високодисперсну фазу промивали гарячою дистильованою водою, підкисляли розведеною хлороводною кислотою до рН 5,5-6 та комплексометрично визначали вміст йонів магнію. Слабокислу реакцію нейтралізували надлишком буферного розчину амоніаку. Результати аналізу приведені в табл. 4.

Залежність вмісту активного магній оксиду в прожареному доломіті від тривалості термообробки приведена на рис. 2 [C_{мо} – масова частка активного магній оксиду (%)].

Залишок, що не розчинився після промивання гарячою водою, розчиняли за допомогою хлороводневої кислоти, розбавляли водою та випарювали. Після чого знову комплексометрично визначали спільний вміст йонів кальцію і магнію та залишку в перерахунку на оксиди, та одержували кількісний склад магнію та кальцію у нерозчинній карбонатній формі, який наведено в табл. 5.

Таблиця 4

Вміст магній оксиду в прожареному доломіті (%)

Час, хв.	MgO, %
15	23,15
30	23,25
60	24,01
90	25,93
120	28,04
180	28,16
240	28,19

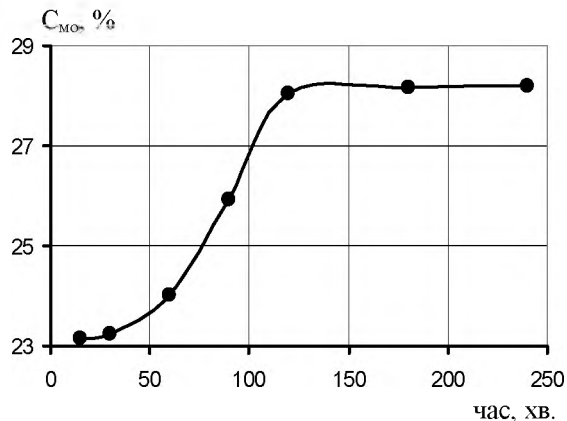


Рис. 2. Залежність вмісту активного магній оксиду від тривалості термообробки доломіту.

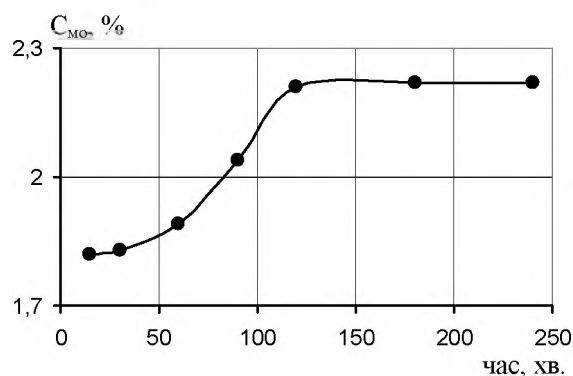


Рис. 3. Залежність складу нерозчинної твердої фази від тривалості термообробки доломіту [C_{мо} – масова частка магній оксиду (%)].

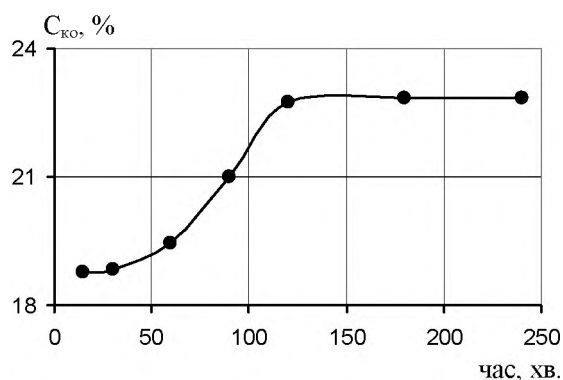


Рис. 4. Залежність складу нерозчинної твердої фази від тривалості термообробки доломіту [C_{ко} – масова частка кальцій оксиду (%)].

Таблиця 5
Склад нерозчинної твердої фази в прожареному доломіті (%)

Час, хв.	MgO (MgCO ₃)	CaO (CaCO ₃)
15	1,82	18,76
30	1,83	18,85
60	1,89	19,46
90	2,04	21,01
120	2,21	22,73
180	2,22	22,83
240	2,22	22,85

Залежності складу нерозчинної твердої фази від тривалості термообробки наведені на рис. 3 і рис. 4.

Магнезію висушували за температури 873 К до повного розкладу магній гідроксиду.

Висновки

1. У результаті прожарювання природного доломіту за температури 1173 К та взаємодії

одержаного продукту з хлоридмагнієвими розчинами утворюється матеріал, який при нагріванні за температури 873 К збагачується активним магній оксидом.

2. Процеси осадження магній гідроксиду в суспензії декарбонізованого доломіту з хлоридмагнієвими розчинами доцільно проводити за температури 373 К, що значно нижче температури початку гідролізу розчинів хлориду магнію, яка складає 390 К, однак магній гідроксид важко промивається, а температура початку його дегідратації становить ~ 773 К.

3. За температури 373 К процес осадження магній гідроксиду із суспензії хлоридмагнієвих розчинів та декарбонізованого доломіту найдоцільніше проводити протягом 1-2 год., оскільки в такому інтервалі значно зростає вміст магній оксиду в продукті. При термообробці на протязі 2-3 год. склад магній оксиду в продуктах майже не змінюється.

4. Для одержання активного магній оксиду необхідно проводити повторне прожарювання продукту за температури більшої 773 К для дегідратації утвореного магній гідроксиду.

Література

1. Эйдензон М.А. Магний. – Москва: Металургия, 1969. – С. 108-110.
2. Кузнецов А.М. Производство каустического магнетита. – Москва: Промстройиздат, 1948 – С. 156.
3. Карапетьянц М.Х., Дракин С.Н. Общая неорганическая химия. – Москва: Химия, 1981. – С. 323.
4. Краткий справочник химика. – Москва: Химия, 1989. – С. 283.
5. Крешков А.П. Основы аналитической химии. – Москва: Химия, 1970. – Т. 2. – С. 343.
6. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. – Ленинград: Химия, 1970 – С. 225-229, 434-437.

Дуда О.М. – аспірант кафедри органічної та аналітичної хемії.

Костів І.Ю. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хемії, директор державного підприємства «Науково-дослідний інститут галургії».

Рецензент

Беженар В.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.