

УДК 547.791.8

О.М. Дуда¹, І.Ю. Костів¹²

Збагачення каустифікованого доломіту активним магній оксидом

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

Приведені результати дослідження процесу каустифікації природного доломіту за різних температур та тривалості процесу. Визначені оптимальні умови проведення каустифікації та збагачення доломіту, необхідного для одержання магній оксиду. Визначено йонний склад утворених при цьому водних розчинів солей, основного продукту та неперероблених залишків.

Ключові слова: каустичний доломіт, збагачення, магній оксид.

O.M. Duda¹, I.Yu. Kostiv¹²

Concentration of Magnesium Oxide on the Caustic Dolomite

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

The brought results over of research of process of synthesise of natural dolomite at different temperatures and duration of process. Certain optimal terms of realization of synthesise dolomite, necessity are for the receipt of magnesium oxide. Determined ionic composition of foods, solutions and solids.

Key words: caustic dolomite, concentration, magnesium oxide.

Стаття постуила до редакції 14.04.2010; прийнята до друку 14.05.2010.

Вступ

У процесі діяльності підприємств з виробництва мінеральних добрив, зокрема калійних фабрик, виникають завдання утилізації хлоридмагнієвих відходів. На калійних підприємствах, які переробляють карналітові руди постає питання утилізації хлормагнієвих відходів, зокрема на Калуському та Стебницькому калійних виробництвах, бо величезна маса хлормагнієвих відходів карналітового виробництва не знаходить застосування.

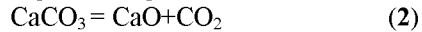
З таких розсолів карналітового виробництва частково електролітичним методом виділяють чистий магній та хлор, а також натрій хлорид. Але на сьогодні величезна маса цих розсолів не утилізується так, щоби повністю розв'язати економічну та екологічну складову цієї проблеми.

Щоби не забруднювати навколишнє середовище та не втрачати величезну масу цінних компонентів цих розсолів, у даний час гостро стоїть питання пошуку нових методів утилізації хлормагнієвих відходів. Зокрема можна використовувати ці відходи при виробництві високочистого магній оксиду.

Мета та завдання дослідження полягали в одержанні вискодисперсного магній оксиду доломітовим методом з хлормагнієвих відходів калійних виробництв з використанням мінімальної кількості промивних вод.

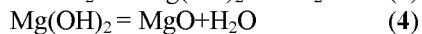
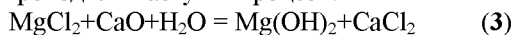
I. Експериментальна частина

За температури, що перевищує 1073 К природний доломіт розкладається на оксиди магнію та кальцію за такими схемами:



Одержаний за різних умов магній оксид (каустичний доломіт), має різну хемічну активність. Під час термічної обробки доломіту за температури, що перевищує 1173 К, утворюється каустифікована форма, яка інертна з боку магній оксиду, так як останній втрачає активність до гідролізу водою та реакцій із сольовими системами. Отже, високотемпературний магній оксид, утворений в результаті спікання за температур, що перевищують 1273 К, є індиферентний, а пасивність його зростає із збільшенням температури спікання. Промислове значення такі продукти знаходять у виробництві вогнетривких матеріалів. Тому, для хемічних синтезів та інших галузей народного господарства, а також медицини практичне значення має високочистий магній оксид, одержаний при значно нижчих температурах, який має високу активність до гідролізу та адсорбції, а також різних хемічних перетворень.

Для обробки природного доломіту та виділення концентрованого магній оксиду проводили термообробку при 1173 К на протязі 2 год. для активізації побічного процесу розкладу кальцій карбонату, а тим самим більш повного використання сировини та зменшення масової частки твердих нерозчинних у воді відходів. Після самовільного охолодження каустифікованої форми, змішували її з холодним розчином магній хлориду з концентрацією 25%, інтенсивно перемішували суспензію до утворення рівномірної пасти на протязі кількох хвилин та піддавали термообробці в муфельній печі за температури 873 К на протязі 2 год. Внаслідок цього проходили наступні процеси:

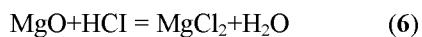


Проведено дослідження конверсії магній хлориду в гідроксид за нижчих температур в інтервалі від 473 до 873 К, однак за температури термообробки нижче 773 К фільтрат, після промивки продукту, стає каламутний і дає слабодужну реакцію середовища.

Однак, слід врахувати те, що залишковий магній хлорид за температури вище 873 К розкладається за реакцією:



Це дає додаткові можливості концентрування магній оксиду, але при контакті з водяною парою хлороводень утворює агресивне середовище та сприяє регенеруванню одержаного продукту у вихідний магній хлорид. Тому, для зміщення рівноваги вправо, необхідно кількісно видаляти водяну пару та хлороводень із системи за процесом:



Відповідно обрано температуру конверсії 873 К. За такої температури кальцій гідроксид у

повній мірі конвертується надлишком магній хлориду до кальцій хлориду, фільтрат, після промивки продукту, є прозорий (з кожним підвищенням температури стає прозорішим) і дає нейтральну реакцію середовища.

При наявності в комбінованих розсолах значної концентрації магній сульфату враховуємо процес:



Таким чином, збагачуємо доломіт, каустифікований за температури 1173 К, магній оксидом безпосередньо з розчинів магнієвих солей.

Каустифікацією природного доломіту масою 460 г одержали активовану форму масою 376 г, яка містить значний відсоток за масою магнію в перерахунку на оксид, а також кальцію у формі оксиду, при цьому загальна втрата маси становить 84 г або 18%. Після термообробки за температури 873 К з хлоридом, та в деякій мірі, сульфатом, доломіт збагачується магній оксидом за рахунок конверсії кальцій оксиду в хлорид та сульфат.

Для розділення магній оксиду та розчинних солей і непрореагованих карбонатів магнію та кальцію враховуємо те, що магній оксид розчиняється в гарячій воді. Тому, попередньо піддавши подрібненню до фракції 0,3 мм, його змішували з гарячою дистильованою водою та інтенсивно перемішували, після цього давали відстоюватися деякий час до появи чіткої межі розділу фаз. Нерозчинні карбонати та домішки сірого кольору відразу осаджуються в нижній, більш низькодисперсний шар. Основний суспензійний високодисперсний шар магній оксиду був білого кольору і в значній кількості займав верхній шар. Відділяли верхній шар і промивали його на фільтрі під вакуумом до негативної реакції фільтрату на хлорид-йони. Проводили кількісний аналіз кальцій хлориду в промивних водах. Оскільки кальцій хлорид у розчині не гідролізується, то реакція промивних вод нейтральна. За наявності в розчині магній хлориду реакція буде слабокислою.

Для аналізу промивних вод застосовували метод комплексонометрії, де стандартним розчином був ЕДТА динатрію (комплексон III). Метод був використаний для визначення суміші йонів кальцію і магнію при їхній спільній присутності в розчині за допомогою індикатора еріохрому чорного Т, а також буферного розчину амоніяка. Для окремого визначення йонів кальцію використаний той же титрант при допомозі індикатора мурексиду з хлористим натрієм та концентрованого їдкого натру.

II. Результати та обговорення

Хлорид-йони визначили за методом Мора за допомогою стандартного розчину нітрату срібла та індикатора хромата калію. Кількість та

концентрація кальцій хлориду у фільтратах, після промивання продуктів одержаних за різних температур, вказана у табл. 1, а залежність даної концентрації від температури одержання продукту – на рис. 1 і 2.

Пасту магній гідроксиду розчинили гарячою водою, підкисленою сильно розведеною хлоридною кислотою до pH 5,5–6, для визначення кількості магнію. Кількісний склад суспензійного шару оцінювали за методом комплексонометрії, за методикою спільного визначення кальцію і магнію в розчині при їх спільній присутності, нехтуючи окремим визначенням кальцію.

Низькодисперсний осад, в який входять карбонати, був визначений гравіметрично. У кислому середовищі осадили кальцій за

допомогою оксалату амоніака, осад розчинили в сірчаній кислоті та визначили перманганатометрично. Магній визначили з попереднього фільтрату від осадження кальцію: в кислому середовищі при допомозі розчину амоніака осаджували йони магнію гідрофосфатом амоніака. Осад термообробили за 1273 К і зважували. Йонний склад одержаних продуктів приведений в табл. 2 та 3.

Таким чином, розділено магній оксид у вигляді гідрату та тверду нерозчинну фазу, а високорозчинні солі відмиті перед цим холодною водою, після цього термічним розкладом за температури 773 К з одержаного гідроксиду видалено воду.

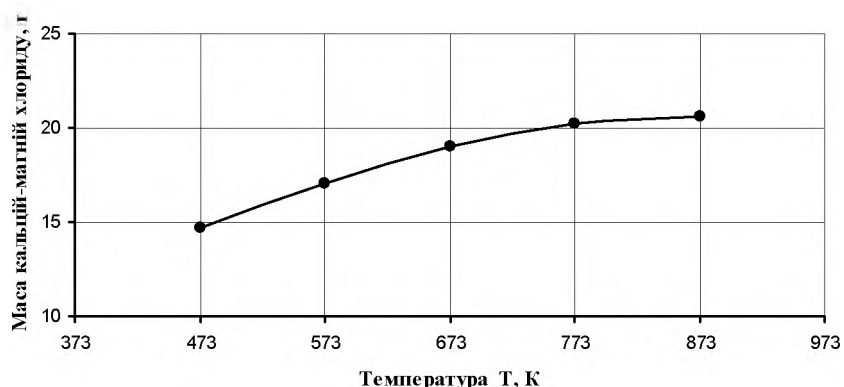


Рис. 1. Залежність маси кальцій хлориду в промивних водах збагаченого каустичного доломіту від температури (460 г доломіту + 17,6 г магній хлориду).

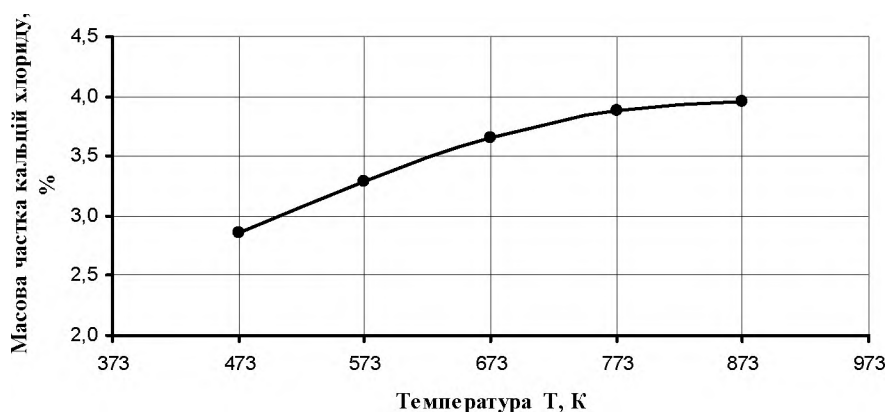


Рис. 2. Залежність концентрації кальцій хлориду в промивних водах збагаченого каустичного доломіту від температури.

Таблиця 1

Маса (в грамах) і концентрація кальцій хлориду в фільтраті після промивання продукту, одержаного за різних температур при витратах доломіту масою 460 г та магній хлориду масою 17,6 г

Т, К	473	573	673	773	873
Вміст, г CaCl ₂	14,7	17,03	19,02	20,2	20,6
Масова частка, % CaCl ₂	2,86	3,29	3,66	3,88	3,96

Таблиця 2

Склад каустичного доломіту та продуктів термообробки збагаченого доломіту, %

T, K	Ca (CaO) (в рідкій фазі)	Mg (MgO) (в рідкій фазі)	Ca (CaCO ₃) _{тв.}	Mg (MgCO ₃) _{тв.}
Каустичний доломіт				
1173	5,2	15,5	26,8	6,5
Суспензія каустифікованого за 1173 К доломіту з 25%-вим розчином магній хлориду				
873	0	20,7	26,8	6,5

Таблиця 3

Склад (в грамах) каустичного доломіту та продуктів термообробки збагаченого доломіту при витратах 460 г доломіту та 17,6 г магній хлориду

T, K	Ca (CaO) (в рідкій фазі)	Mg (MgO) (в рідкій фазі)	Ca (CaCO ₃) _{тв.}	Mg (MgCO ₃) _{тв.}
Каустичний доломіт				
1173	10,4	31	95,6	27,3
Суспензія каустифікованого за 1173 К доломіту з 25%-вим розчином магній хлориду				
873	0	41,4	95,6	27,3

Висновки

1. Знайдено, що каустичний доломіт одержаний за температури вище 1173 К містить значну кількість активного магній оксиду. Крім цього, частина кальцію за такої температури переходить з карбонатної форми в оксидну і, таким чином, відкривається можливість замістити такий кальцій з оксиду на магній і, тим самим, збагатити продукт магній оксидом, введенням у систему концентрованого розчину хлориду чи сульфату магнію та повторній термообробці за 873 К.

2. Виявлена необхідна кількість магнієвих солей в розчинах, які вводяться в систему для збагачення активним магній оксидом одержаного продукту еквівалентна кількості перетвореного кальцій карбонату з доломітової сировини в кальцій оксид і не залежить від кількості інших можливих побічних продуктів у процесі

паралельних перетворень сполук, що присутні в природному доломіті під час термообробки за високих температур.

3. Для одержання високочистого активованого магній оксиду раціонально використовувати розчини, в яких домінує магній хлорид над сульфатом, оскільки в процесі перетворень утворений кальцій хлорид легше відмити від оксидного субстрату, ніж малорозчинний сульфат, який у великих кількостях міг би забруднювати кінцевий продукт.

4. Проводити термообробку каустичного доломіту з розчином магній хлориду доцільніше за температури 873 К, оскільки за нижчих температур фільтрати, після промивання продукту, каламутні та забруднені, ймовірно, непрореагованим кальцій гідроксидом, а за вищих температур – відкривається ймовірність конверсії самого магній хлориду з водяною парою в хлороводень, і, як наслідок хлорування продукту – магній оксиду.

Література

1. Кузнецов А.М. Производство каустического магнезита. – Москва: Промстройиздат, 1948.
2. Крешков А.П. Основы аналитической химии. – Москва: Химия, 1970. – Т. 2. – 456 с.
3. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. – Ленинград: Химия, 1970.
4. Зубович И.А. Неорганическая химия. – Москва: Высшая школа, 1989.
5. Эйдензон М.А. Магний. – Москва: Металлургия, 1969.

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.