ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 13, № 3 (2012) С. 723-727

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 13, № 3 (2012) P. 723-727

УДК 547.791.8

ISSN 1729-4428

О.М. Дуда[1], І.Ю. Костів[2]

Взаємодія декарбонізованого доломіту з розчинами магній хлориду

[1]*Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника, м. Івано-Франківськ,*
[2]*Державне підприємство « Науково-дослідний інститут галургії», м. Калуш*

Вивчено взаємодію водних розчинів магній хлориду різної концентрації з декарбонізованим доломітом. Проведено дослідження продуктів взаємодії, склад газової фази, яка утворюється при нагріванні цих продуктів. Визначено оптимальні умови термічної декарбонізації природного доломіту для одержання активного магній оксиду, встановлення можливості одержання магнезіальних в'яжучих. Магнезії з низьким вмістом активної форми магній оксиду можуть бути використані для одержання вогнетривів.

Ключові слова: декарбонізований доломіт, хлоридмагнієві відходи, магнезіальні в'яжучі.

Стаття поступила до редакції 03.10.11; прийнята до друку 15.06.2012.

Вступ

З метою утилізації хлоридмагнієвих розчинів, які утворюються як відходи перероблення полімінеральних калійних руд із використанням природних доломітів, провели дослідження безвідходних технологій магній оксиду.

Вивчено взаємодію декарбонізованого доломіту з розчинами магній хлориду, близькими за хімічним складом до хлоридмагнієвих відходів калійних виробництв, а також до природного бішофіту з метою встановлення можливості утилізації таких відходів чи освоєння бішофітових і доломітових родовищ.

Мета та завдання дослідження полягає в утилізації рідких хлоридмагнієвих відходів, які утворюються під час діяльності калійних виробництв, а також для розроблення методу використання природних і техногенних ресурсів з одержанням товарних продуктів. Для цього можна використовувати декарбонізований доломіт, з якого під час взаємодії з хлоридмагнієвими розчинами одержують магній оксид. Концентровані розчини кальцій хлориду можна застосовувати як протиожеледні засоби, а магній гідроксид в результаті термообробки утворює активний магній оксид.

I. Теоретична частина

Під час дії концентрованих водних розчинів магній хлориду на активний магній оксид утворюються основні хлориди магнію [1]. За температури менше 373 К утворюються $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ і $MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 2H_2O$, а вище 373 К – $MgCl_2 \cdot 9Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ і $MgCl_2 \cdot 2Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$. Ці сполуки належать до магнезіальних цементів. [2].

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 [3].

Тому з них доцільно вилучати сполуки магнію та переробляти їх на магній оксид. Для осадження магнію можна застосувати прожарені карбонатні кальцієві породи.

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

$$MgCO_3 = MgO + CO_2 \quad (1)$$

Кальцію карбонат починає розкладатися за температури ~ 1098 К і вище за реакцією:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \quad (2)$$

Одержаний за різних умов магній оксид (каустичний доломіт), має різну хемічну активність. Магній оксид реагує з концентрованими розчинами магнієвих солей з утворенням неорганічного полімеру – оксихлоридного або сульфоксидного магнезіального цементу за рівняннями реакцій:[5]:

$$MgCl_2 + MgO + H_2O = HOMgO[–Mg–O–]_nMgCl \quad (3)$$

або

$$2MgSO_4 + MgO + H_2O = (HOMgO[–Mg–O–]_nMg)_2SO_4 \quad (4)$$

В основі процесів переробки розчинів магнію хлориду лежить система:

$$MgCl_2+H_2O = MgO+2HCl \quad (5)$$

За нормальних умов рівновага реакції зміщена вліво, а за підвищеної температури напрям реакції змінюється і стають стійкими продукти гідролізу: оксид або основні магній хлориди та гідроген хлорид [1].

Температура плавлення шестиводного кристалогідрату магній хлориду ~ 390 К, температури, за котрих кристалічна шестиводна сіль дегідратується, наступні (табл. 1).

Таблиця 1

Температури розкладу хлоридмагнієвих кристалогідратів

Кристалогідрат	Т, К
$MgCl_2\times6H_2O$	390
$MgCl_2\times4H_2O$	433
$MgCl_2\times2H_2O$	463
$MgCl_2\times H_2O$	513
MgOHCl	558

В інтервалі 558 – 753 К встановлюється рівновага реакції [1]:

$$MgCl_2 + H_2O = MgOHCl + HCl \quad (6)$$

Температура розкладу магнію гідроксихлориду і рівноваги за реакцією 5 вища за 793 К. Тому за нижчих температур можливе утворення магній гідроксихлориду та кислотних газів.

II. Експериментальна частина

Завданням експерименту було одержання продукту на основі хлоридмагнієвих розсолів та природного доломіту, збагаченого магній оксидом та максимально очищеного від сполук кальцію.

Провели прожарювання природного доломіту розміром 0,3 мм на протязі 2 год за температури 1173 К, після чого одержаний декарбонізований продукт змішували з концентрованим розчином магній хлориду в стехіометричних співвідношеннях. Одержану суспензію висушували на гарячій пластині перемішуючи. Далі проводили прожарювання одержаного продукту за температури 873, 1073 і 1173 К на протязі 2 год. Продукти промивали водою від розчинних сполук кальцію на фільтрі. Прожарювання за нижчих температур не призводить до повної дегідратації магнію гідроксиду та сповільнює або унеможливлює якісне промивання одержаного продукту. Проведено аналіз твердих сполук на вміст кальцію та магнію, а також хлоридів у фільтраті після промивання.

Концентрацію хлорид - йонів у фільтраті після промивання продукту визначили методом Мора, а йони кальцію і магнію комплексонометрично [6]. Одержану магнезію виділили із залишку непрореагованих карбонатів центрифугуванням та декантуванням і очистили промиванням водою на фільтрі до відсутності якісної реакції на хлорид-йони. Після цього розчиняли в кислому середовищі і аналізували.

III. Результати експерименту та їх обговорення

Провели прожарювання наважки природного доломіту за температури 1173 К. Доведений до постійної температури та повторно прожарений продукт поділили на три рівні частини та змішали з концентрованим розчином магній хлориду для того, щоб розчинився утворений кальцій оксид для осадження $Mg(OH)_2$. Випарили воду, постійно перемішуючи суспензію. Після цього провели прожарювання зразків висушеного продукту в муфельній печі за температур відповідно 873, 1023 та 1173 К на протязі 2 год., оскільки осаджений магній гідроксид утворює суспензію, яка не фільтрується і не піддається промиванню. Утворений в результаті взаємодії магній хлориду з прожареним доломітом магній гідроксид за високих температур розклався до оксиду і утворився спечений матеріал з високим вмістом магній оксиду, який легко промивається на фільтрі. Одержаний продукт промили в гарячій воді від кальцій хлориду та надлишкового магній хлориду на фільтрі, осад на фільтрі промили від хлорид-йонів. Зробили аналіз фільтрату на вміст йонів кальцію, магнію та хлоридів. Промивання проводили за протитечійною схемою невеликими об'ємами води у масовому співвідношенні 1:1 по масі декілька разів для збільшення концентрації кальцій хлориду у фільтраті та відмивання твердого продукту від розчинних солей, за рахунок якого можна одержати концентрований розчин кальцій хлориду. Концентрація іонів кальцію у фільтраті пропорційно зростає з підвищенням температури кальцинації доломіту, однак при збільшенні понад 1300 К не спостерігається збільшення концентрації кальцій хлориду у промивних водах. Ця залежність має лінійний вигляд $y = 67,7x$, похибка одержаних результатів не перевищує 7,7 %. Результати аналізу фільтрату наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Склад фільтрату після промивання кальцинованого доломіту(%)

Температура кальцинації доломіту, К	Склад фільтрату	
	мг/л	
	Ca^{2+}	Cl^-
773	27155	67215
873	35325	81530
1023	44238	93980
1173	64019	119250
1273	68710	123967

Залежність концентрації кальцій хлориду у рідкій фазі від тривалости термообробки наведена на рис. 1:

Фільтрат розбавили розведеною хлороводневою кислотою зі значенням pH не більше 3, кількісно визначили вміст йонів кальцію та магнію в

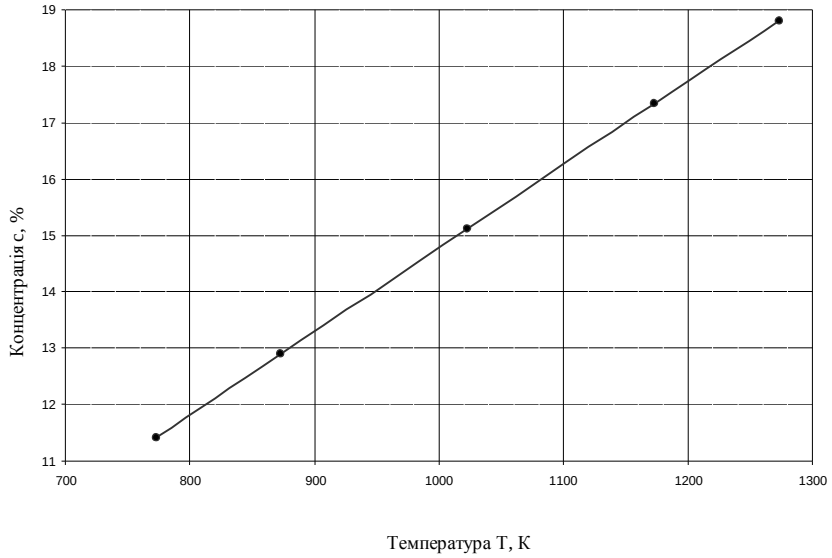

Рис. 1. Залежність концентрації кальцій хлориду у фільтраті від температури кальцинації доломіту.

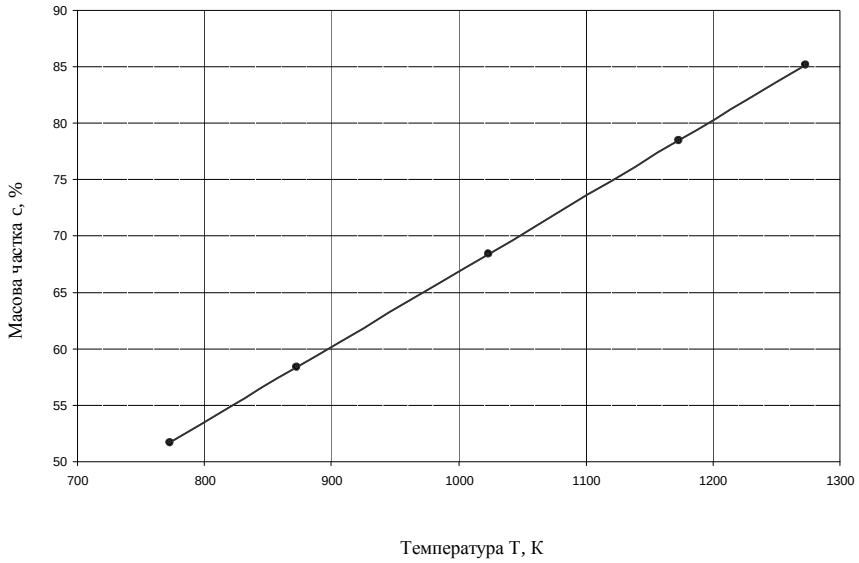

Рис. 2. Залежність вмісту магнію в твердій фазі від температури кальцинації доломіту.

промивній воді, якою вимили активний магній оксид, та кислому розчині, в якому розчинився залишок карбонатів.

Отже при збільшенні температури прожарювання природного доломіту пропорційно зростає вміст магнію в одержаному продукті після взаємодії з концентрованим розчином магній хлориду, внаслідок осадження магній оксиду і пропорційної кількості кальцій хлориду в розчині. Рівняння має лінійний вид y = 14,94 x та приведено на рис. 2:

Вміст кальцію в нерозчинній твердій фазі приведено на рис. 3:

З таблиці 3 видно, що утворився збагачений магній оксидом кальцинований доломіт, причому вміст в ньому магній оксиду зростає зі зростанням температури прожарювання продуктів взаємодії первинно декарбонізованого доломіту з концентрованим хлоридмагнієвим розсолом.

Провели змішування продуктів із концентрованим розсолом магній хлориду: затвердівання одержаних за температур 873 і 1173 К зразків після двох діб не виявили, а зразок

Таблиця 3

Залежність вмісту HCI і Cl_2 в газовій фазі під час прожарювання затверділого матеріалу

№ з/п	Температура прокалювання, К	Вміст, мг/кг	
		HCI	Cl_2
1	873	не виявлено	не виявлено
2	1023	–	–
3	1273	–	–

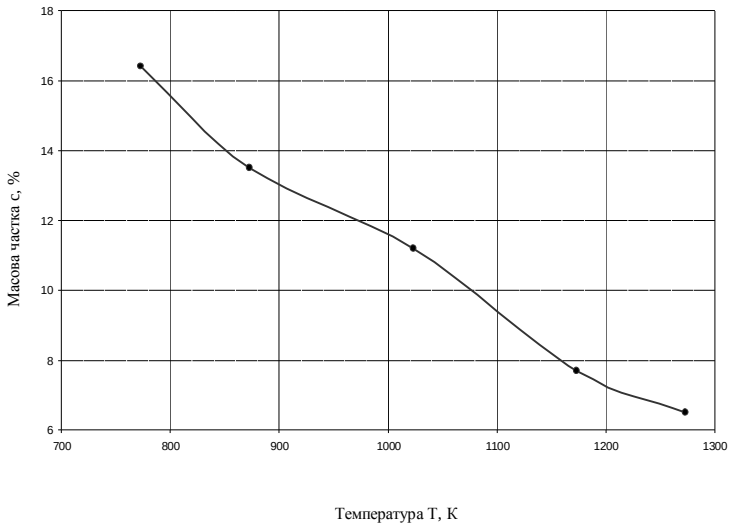

Рис. 3. Залежність вмісту кальцію в твердій фазі від температури кальцинації доломіту.

прожарений в умовах температури 1023 К затвердів до такого стану, що слід після нігтя на ньому не залишився.

Провели визначення складу газової фази, утвореної під час взаємодії концентрованого розчину магній хлориду з декарбонізованим за температури 1023 К доломітом з вмістом активного магній оксиду. Утворився магнезіальний цемент, який не руйнується водою і затвердів до такого стану, що на ньому не залишається слід від нігтя. Три зразки такого продукту нагрівали відповідно за температур 873, 1023, 1273 К на протязі 30 хв. в реакторі з відведенням газу в розчини кислих індикаторів та аргентум нітрату для уловлення і виявлення вільного хлору чи хлороводню при можливій їх спільній присутності. Аналіз проводили на хроматографі з точністю вимірювання до 0,001 мг. Хлору і хлороводню не виявили, що вказує на міцну структуру цементу та відсутність не зв'язаного магній хлориду, який гідролізує за умов високих температур. Результати аналізу приведені в таблиці 3.

Висновки

1. У результаті прожарювання природного доломіту за температури 1173 К та взаємодії одержаного продукту з хлоридмагнієвими розчинами утворюється суміш, яка під час зростання температури повторної кальцинації від 873 К до 1173 К і промивання збагачується активним магній оксидом.

2. Процеси осадження гідроксиду магнію під час взаємодії суспензії декарбонізованого доломіту з хлоридмагнієвими розчинами доцільно проводити за температури 373 К, що значно нижче температури початку гідролізу розчинів магній хлориду, яка складає 390 К, однак одержаний осад магній гідроксиду під час промивання утворює суспензію, яка важко фільтрується.

3. Для одержання продукту з високим вмістом магній оксиду, необхідно проводити повторну кальцинацію протягом 2 год. за температури 1173 К, що призводить до збільшення вмісту в осаді після промивання, однак такий продукт в результаті змішування з розчинами солей магнію не затвердіває.

4. Для одержання активного магній оксиду необхідно проводити повторну кальцинацію суміші за температури 873 К для дегідратації утвореного магній гідроксиду і утворення твердої маси, яка не розпливається під час промивання водою.

5. Декарбонізований за високих температур доломіт після взаємодії з розчинами магній хлориду затвердіває і утворені продукти при нагіванні понад 373 К не піддаються гідролізу з виділенням хлору і гідроген хлориду.

Дуда О.М. – аспірант кафедри органічної і аналітичної хімії.
Костів І.Ю. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної і аналітичної хімії, директор державного підприємства «Науково-дослідний інститут галургії».

[1] М.А. Эйдензон. *Магний.* – Москва: Металургия, сс. 108-110 (1969).
[2] *Краткая химическая энциклопедия*. - Москва: Советская энциклопедия, Т. 2. С. 1028 (1967).
[3] О.М. Дуда, І.Ю. Костів. Збагачення каустифікованого доломіту активним магній оксидом. // *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія*. – Івано-Франківськ: Випуск Х. С. 46 (2010).
[4] А.М. Кузнєцов. *Производство каустического магнезита*.–Москва: Промстройиздат, с. 156 (1948).
[5] М.Х. Карапетьянц, С.Н. Дракин. *Общая неорганическая химия*.–Москва: Химия, с. 323 (1981).

[6] А.П. Крешков. *Основы аналитической химии*. Москва: Химия, Т. 2, с. 343 (1970).
[7] П.И. Воскресенський. *Техника лабораторних работ*. Ленинград: Химия, сс. 225-229, 434-437 (1970).
[8] О.М. Дуда, І.Ю. Костів. Термічна обробка природного доломіту та взаємодія одержаних продуктів з водою. // *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія*. Івано-Франківськ: Випуск XI, с. 4 (2010).

O.M. Duda[1], I.J. Kostiv[2]

Interaction of Magnesium Chloride Solutions with Incarbonic Dolomite

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

Interaction of aqueous solutions of magnesium chloride with different concentrations dekarbonizovanym dolomite. A study of the interaction products, the composition of the gas phase, which is formed by heating these products. The optimum conditions of thermal decarbonization of natural dolomite to obtain active magnesium oxide, establishing the possibility of obtaining magnesia binders. Magnesia low-active forms of magnesium oxide can be used to obtain refractories.

Key words: incarbonic dolomite, magnesium chloride solutions, magnesium binders.