

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 553.042 + 661.124.4.

М. В. Дарбинян, Г. С. Чтян и Л. С. Мелкумова

Получение окиси магния и азотнокислых солей
 из доломита

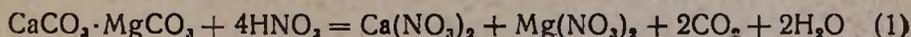
Для существующих методов переработки доломитов характерна сложность обработки сырья; требуется предварительная термическая обработка, в некоторых случаях применяются высокие давления, а следовательно, дорогостоящие сложные установки [1, 2].

Для химической промышленности Армении определенный интерес представляют способы получения окиси и солей магния из доломита. Один из нас занимался изучением вопросов химии и технологии армянских доломитов [3].

Цель настоящей работы -- получение для производственных целей окиси, гидроокиси и соли магния приемлемой чистоты обработкой доломитов минеральными кислотами при комнатной температуре.

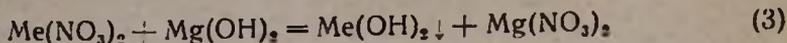
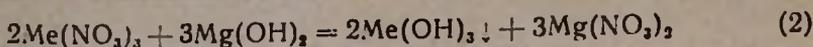
Использованный нами иджеванский доломит имеет следующий состав (в %): MgO — 18,69; CaO — 31,36; R₂O₃ (в основном Fe₂O₃) — 3,75; SiO₂ — 1,30; п.п.п. — 44,71; H₂O — 0,71.

Разложение доломита азотной кислотой можно выразить суммарным уравнением:



Реакция экзотермична и протекает практически количественно. Если сохраняется стехиометрическое соотношение исходных веществ, то основные составные части доломита — кальций и магний полностью переходят в раствор в виде растворимых солей. В раствор в виде азотнокислых солей переходят также полуторные и другие окислы. Последующее отделение трехвалентных и других ионов осуществляется с помощью прокаленного магнезита севанского месторождения, имевшего состав в сыром виде: MgO 43,33; CaO 0,15; SiO₂ 3,16; п.п.п. 52,34; а обожженный при 750°: MgO 93,10; CaO 0,35; SiO₂ 6,72 и п.п.п. 0,57%.

Окись магния в водном растворе постепенно переходит в гидроокись, которая при обычных температурах с достаточной скоростью реагирует с упомянутыми трехвалентными ионами, образуя Fe(OH)₃, Al(OH)₃, Mn(OH)₂ и т. д.

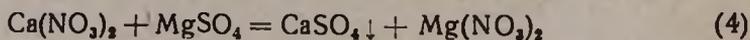


Это взаимодействие обусловлено большой разницей произведений растворимости гидроокиси магния, с одной стороны, и гидроокисей ионов Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} — с другой.

Азотная кислота для переработки доломита прибавлялась в стехиометрических количествах (см. уравнение 1), так что после взаимодействия рН маточного раствора равнялся 6,4—6,6. После обработки обожженным магнезитом маточник в основном освобождается от загрязняющих и мешающих ионов.

Обработка сырого доломита азотной кислотой осуществлялась следующим образом: к хорошо измельченной (пропущенной через сито 900 отв/см²) породе добавлялась азотная кислота. После тщательного перемешивания смеси и оставления ее на сутки получался прозрачный раствор без заметного количества осадка, который можно даже не фильтровать. Измеряя рН раствора и учитывая состав исходного доломита и магнезита, можно вычислить необходимое количество магнезита, которое должно осадить в маточном растворе трехвалентные ионы в виде гидроокисей. Для интенсификации последнего процесса температуру маточного раствора поднимали до 50—60°. В этих условиях реакция практически заканчивалась в течение 3 часов. После отделения осажденных гидроокисей фильтрованием основными компонентами маточного раствора оставались азотнокислые кальций и магний.

В иджеванском доломите количество Ca^{2+} больше, чем Mg^{2+} . Для удаления Ca^{2+} маточный раствор обрабатывался концентрированным раствором стехиометрического количества сульфата магния; при этом Ca^{2+} осаждался в виде нерастворимого в воде сульфата кальция, а Mg^{2+} переходил в раствор в виде нитрата:



Необходимый для обработки маточного раствора сульфат магния можно получить обработкой доломита гипсом и углекислым газом [2] или серной кислотой [4]. При комнатной температуре выделение сульфата кальция практически заканчивается в течение 18—20 часов, а при 60° скорость выделения увеличивается почти в 3 раза.

Сульфат кальция после выделения и высушивания при 150° до постоянного веса имел следующий состав: CaO — 37,25; MgO — 0,96; R_2O_3 — 0,10; SiO_2 — 0,23; H_2O — 7,77; п.п.п. 53,45; теоретический состав $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$: CaO 38,64; H_2O — 6,12; п.п.п. 55,11.

Приблизительно в той же последовательности была выявлена связь между химическим составом маточного раствора и концентрацией азотной кислоты. Особое внимание было уделено установлению оптимальной концентрации азотной кислоты для обработки доломита. Соответствующие данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

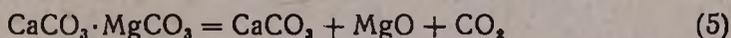
Зависимость выхода MgO от концентрации азотной кислоты

Концентрация в %	Отношение кол- чества обожжен. магнезита к весу доломита	Расход MgSO ₄ по отношению к весу доломита в %	Теоретическое количество Mg ²⁺ в г/л в растворе				Фактическое к-во MgO в г/л	Выход MgO в %
			из до- ломита	из маг- незита	прибав- лено	суммар- ное к-во в г/л		
2,34	0,17	144,81	2,45	0,03	3,11	5,59	2,82	50,44
5,39	0,26	144,19	5,11	0,07	6,49	11,67	8,02	68,72
8,22	0,29	144,81	7,69	0,11	9,73	17,51	14,68	83,83
14,36	0,17	151,64	13,02	0,11	17,30	30,43	26,63	97,37
20,96	0,38	136,78	18,51	0,38	22,24	41,11	35,18	85,57

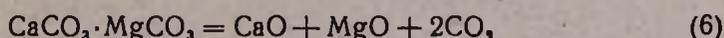
Из данных таблицы 1 видно, что максимальный выход MgO обеспечивается при обработке доломита 14%-ной азотной кислотой. При изменении концентрации кислоты довольно закономерно изменяется процентный состав всех ионов в растворе.

Выделение окиси и гидроокиси магния из раствора, полученного при азотнокислой обработке доломита. Имеются сведения о возможности выделения из маточного раствора гидроокиси магния обработкой раствора суспензией гидроокиси кальция [5]. Для полного осаждения гидроокиси магния мы использовали обожженный доломит, применение которого заметно повышает фактический выход гидроокиси магния за счет магния, содержащегося в доломите.

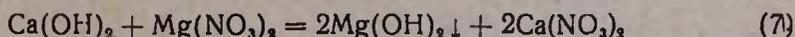
Процессы, происходящие при обжиге доломита, сложны; для каждой температуры характерен один, преобладающий процесс. Если обжиг ведется при 700—750°, протекает преимущественно реакция:



Приблизительно при 1000—1050° с приемлемой скоростью осуществляется полное разложение доломита, вследствие чего получают окиси основных компонентов доломита:



В первой стадии взаимодействия маточного раствора с обожженным доломитом окиси магния и кальция превращаются в гидроокиси; гидрат окиси кальция образует с нитратом магния труднорастворимую гидроокись магния, одновременно увеличивая в эквивалентном количестве концентрацию нитрата кальция:



Последняя реакция при обычных температурах протекает сравнительно медленно. Для ускорения процесса необходимо маточный раствор после добавления обожженного доломита нагреть до 80° и

интенсивно перемешивать. При этом взаимодействие практически заканчивается в течение 2–2,5 часов. Во избежание потерь продукта реакции необходимо дать остыть раствору до комнатной температуры, после чего фильтрованием отделить гидрат окиси магния. Последний прокаливанием при 400–500° превращается в окись магния.

Количество подаваемого в раствор обожженного доломита, рассчитанное по уравнению (7), уточнялось эмпирическим путем.

Таблица 2

Химический состав продуктов, полученных азотнокислой обработкой доломита

Соотношение количества обожженного доломита к сырому в %	Состав раствора в г/л				Состав осадка в %				
	Mg	Ca	R	SI	Mg	Ca	R ₂ O ₃	SiO ₂	п.п.п
23,34	0,06	4,57	0,00	0,00	68,74	0,32	0,09	0,08	32,90

Из данных таблицы 2 видно, что при 23%-ном отношении обожженного и сырого доломита обеспечивается сравнительно высокая чистота продуктов.

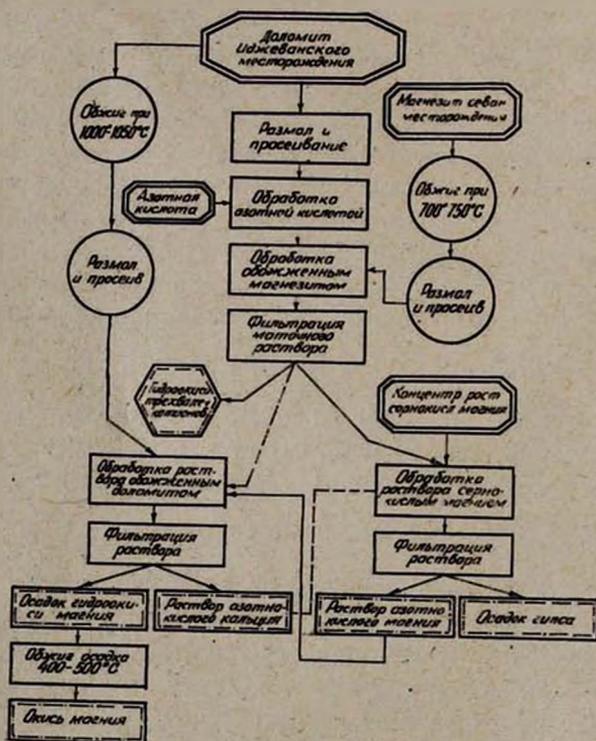
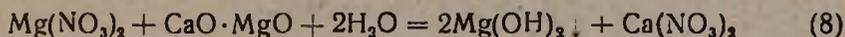


Рис. 1. Схема азотнокислой переработки доломита.

Таким образом, из маточного раствора магний выделяется в виде гидроокиси, одновременно увеличивая в растворе эквивалентное ко-

личество кальция, который находится в растворе в виде нитрата и является ценным азотным удобрением; его можно использовать как в жидком виде, так и после выпаривания в виде кристаллогидратов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Этот путь не исключает также возвращения богатого нитратом кальция раствора в цикл обработки. Его можно звести во взаимодействие с концентрированным раствором сульфата магния и получить нитрат магния. При этом ион кальция отделяется в виде сульфата.

Возможен и другой путь обработки: после очистки маточного раствора от трехвалентных ионов к раствору добавить концентрированный раствор сульфата магния. Фильтрованием отделить сульфат кальция, а богатый нитратом магния раствор обработать обожженным доломитом



полученный осадок отделить и прокаливанием получить окись магния, а нитрат кальция вновь использовать указанным выше путем. На основании полученных данных количество исходных веществ для получения 1000 кг нитрата магния выражается в следующих цифрах: доломита 493,1, сульфата магния 740,76, магнезита 1,0 и азотной кислоты 924,72 кг; получается также 364,45 кг синтетического гипса.

В ы в о д ы

Изучены условия и продукты обработки иджеванского доломита азотной кислотой. Предложена технологическая схема обработки доломита 14%-ной азотной кислотой с получением окиси магния и некоторых побочных продуктов.

Ереванский государственный университет
Кафедра неорганической химии

Поступило 18 VII 1964

Մ. Վ. Դարբինյան, Գ. Ս. Ջրլան և Լ. Ս. Մելիսևիկա

ԱՎԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ԱԶՈՏԱԹՅՎԱԿԱՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԴՈԼՈՄԻՏԻՑ

Ա մ փ ն փ ու մ

Ազոտական թթվով Իջևանի դոլոմիտի մշակման ուսումնասիրութունները ցույց տվեցին, որ լուծույթից կալիումի և եռավալենտ ալլիոնների հեռացումը ձեռնարկող կարելի է իրականացնել դոլոմիտին ալեկացնելով Աևանի հանքավայրի կիզած մագնեզիտի և ծծմբական թթվով դոլոմիտի մշակումից ստացված մագնեզիտի սուլֆատի որոշակի քանակությամբ լուծույթ:

Յուլյոս է տրված, որ Իջևանի դոլոմիտի թթվալին մշակման համար օգտագործված 14⁰Վ-անոց ազոտական թթուն ապահովում է մագնեզիումի նիտրատի առավել բարձր ելք և մաքրություն:

Ազոտաթթվական մշակումով ստացված լուծույթից մագնեզիումի իոնը հիդրօքսիդի ձևով անջատելու համար օգտագործվել է նույն տեղանքի կիրված դոլոմիտը: Որոշված է կիրված դոլոմիտի այն քանակությունը, որն ապահովում է մագնեզիումի հիդրօքսիդի առավել բարձր ելքը և ընդունելի մաքրությունը: Առաջարկված է համապատասխան տեխնոլոգիական սխեմա (գծագիր 1), որն ապահովում է նաև մի շարք այլ միացությունների ստացումը բարձր ելքով և ընդունելի մաքրությամբ:

Տվյալների հիման վրա հաշված են հազար կիլոգրամ մագնեզիումի նիտրատ ստանալու համար ծախսվելիք ելանյութերի քանակությունները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Վ. Դարբինյան, Ս. Գ. Շեկոյան, Բ. Ս. Սոգոսյան, Изв. АН АрмССР, ФМЕТИ 8 41 (1946); Изв. АН АрмССР, ХИ 13, 13 (1960); Մ. Վ. Դարբինյան, Բ. Ս. Սոգոսյան, Изв. АН АрмССР, ФМЕТИ 4, 19 (1945).
2. В. В. Шеляпин, Магнезимальный цемент, Госстройиздат, Москва, 1933.
3. Մ. Վ. Դարբինյան, Докт. диссертация. Ереван, 1952.
4. Գ. Ս. Կոչարյան, Научно-технический сборник ГНТК АрмССР. Химия и хим. технология 3, 23 (1962).
5. Патент США 2912306 (РЖХ 1, 1 К 70 (1961)).