

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. В. Дарбинян

Изыскание методов переработки доломитов

Сообщение II. О получении хлористого магния переработкой
доломита раствором хлористого кальция и
углекислым газом

Раствор хлористого магния в больших количествах употребляется в производстве магнезиального цемента для получения безводного хлористого магния, металлического магния и т. д. Магнезиальный цемент, как известно, имеет исключительно большое значение, особенно в малолесных и безлесных районах, как заменитель древесины в некоторых строительных работах (магнезиальные или ксилолитовые полы, фибролитовые плитки и др.). Потребность хлористого магния в промышленности большей частью удовлетворяется за счет естественных ресурсов—соляных озер и др. Но в тех районах, где нет природных источников хлористого магния, его готовят химической переработкой магниевых руд.

Ранее нами проведено несколько работ по получению хлористого магния [1, 2, 3, 4 и 5]. Одна из них [5] посвящена разработке комплексного метода получения окиси магния из доломита. При этом переработку декарбонизированного доломита проводили раствором хлористого магния. Наряду с окисью магния получали большое количество раствора хлористого кальция, для которого нужно искать пути утилизации. Более целесообразно его использовать для получения вновь хлористого магния. В ранее разработанной схеме [5] указано несколько способов переработки хлористого кальция в хлористый магний.

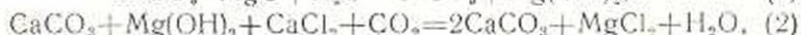
Для обратного получения хлористого магния мы воспользовались известным методом обработки доломита хлористым кальцием и углекислым газом. Так как в имеющихся работах и патентах описываются разнообразные, часто противоречащие друг другу условия и режим переработки [6, 7], то мы считали необходимым опробование получения хлористого магния этим методом из доломитов. Для исследования были взяты доломиты Д₆ и Д₁₁, химический состав которых приведен в таблице 1.



Таблица 1

№№	С ы р ь е	п п.п.	SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	MgO
1	Доломит Д ₀ —сырой	43,93	5,91	1,57	29,25	18,76
2	То же, прокаленный при 750—800°	29,31	7,48	2,07	37,28	23,97
3	То же—при 1100°	0,52	10,79	2,93	51,78	33,23
4	Доломит Д ₁₁ —сырой	47,21	0,88	0,87	30,82	20,93
5	То же, прокаленный при 750—800°	29,89	1,09	1,15	40,09	27,21
6	То же—при 1100°	—	1,55	1,63	57,66	39,01

Предварительные опыты показали, что сырой, вовсе недекарбонизированный доломит с хлористым кальцием и углекислым газом заметно не реагирует. При применении полу- или полностью декарбонизированных доломитов в основном происходят нижеследующие реакции:



(Здесь возможны также образования бикарбонатов и др.)

Для практического осуществления этих реакций обработку проводили в автоклаве [8], с допустимым рабочим давлением до 12 атмосфер. По стехиометрическим расчетам для обработки 100 г доломита необходимы нижеследующие количества хлористого кальция и углекислого газа (таблица 2):

Таблица 2

	Доломит Д ₀		Доломит Д ₁₁	
	Полудекарбонизированный CaO · MgO 2MgO = 23,93%	Полностью декарбонизированный CaO · MgO MgO = 33,23%	Полудекарбонизированный CaCO ₃ · MgO MgO = 27,21%	Полностью декарбонизированный CaO · MgO MgO = 39,01%
Хлористый кальций (считая на безводный)	66 г	92 г	74 г	108 г
Углекислый газ	26 г	77 г	29 г	88 г
	или 13 л	или 39 л	или 15 л	или 45 л

При этом, теоретически должны получить нижеследующие количества хлористого магния (считая на безводный).

Из полудекарбонизированных доломитов Д₀ — 56,6 г
 Д₁₁ — 63,3 г.

Из полностью декарбонизированных доломитов Д₀ — 78,5 г
 Д₁₁ — 92,3 г.

Для проведения опытов навеску измельченного доломита загружали в автоклав, добавляли воду и оставляли на двое суток для завершения гидротации окиси магния, при этом время от времени

№№ опытов	Д о л о м и т			У с л о в и я о б р а б о т к и								
	проба	температура обжига в °С	просеяно через сито с отв/см ²	навеска в г	Прибавлено воды в мл	теоретически необход. колич. СаСl ₂ (считая на безводн.)	прибавлено раствора СаСl ₂ в мл	содержание СаСl ₂ в прибавл. растворе в г	температура в автоклаве в °С	продолжительность обр. в часах	давление СО ₂ в атм.	выход MgCl ₂ в %
1	Д.	сырой	2500	200	600	115	200	120	комнат.	2	8	нет
2	"	750—800	625	"	"	133	230	140	"	"	11—12	36,9
3	"	"	2500	"	"	"	"	"	"	"	4	25,4
4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	8	40,5
5	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	11—12	56,3
6	"	"	"	"	"	"	"	"	"	4	"	59,9
7	"	"	"	"	1200	"	"	"	"	6	"	59,3
8	"	"	"	"	"	"	"	"	"	2	"	58,9
9	"	"	"	"	"	"	"	"	"	5	"	67,5
10	"	"	"	"	600	"	"	"	80	2	"	35,1
11	"	"	6400	"	"	"	"	"	комнат.	"	"	60,3
12	"	1050—1100	2300	"	"	184	311	190	"	"	"	43,9
13	Д ₁₁	750—800	"	"	"	149	262	155	"	"	"	55,0
14	"	1050—1100	"	"	"	216	262	220	"	"	"	50,2

массу размешивали. Далее добавляли раствор хлористого кальция, герметически закрывали автоклав и при постоянном перемешивании (мотор с мешалкой) массу обрабатывали углекислым газом, в условиях, указанных в таблице 3.

Из приведенных данных прежде всего следует, что в противоположность сырому—недекарбонизированному доломиту, полу- и полностью декарбонизированные доломиты реагируют с хлористым кальцием и углекислотой, образуя хлорид магния. Выходы в обоих случаях почти одинаковы, но расход углекислого газа для реакции (4), по сравнению с (2), больше в два раза. Применение полностью декарбонизированного доломита невыгодно еще и потому, что при этом для обжига расходуется больше тепла и вместе с хлористым магнием в раствор попадает значительное количество двууглекислого кальция. Таким образом, целесообразно доломит обжигать только до полудекарбонизированного состояния.

Далее, из приведенных опытов следует, что с увеличением давления углекислого газа в реакторе выход хлористого магния резко повышается, но за исключением автоклава, выдерживающего более высокие давления, в своих опытах мы ограничились давлениями в пределах до 12 атмосфер. Максимальный выход $MgCl_2$ при этом получен 67,5%. Следует полагать, что при дальнейшем увеличении давления углекислого газа выход будет увеличиваться еще больше.

Продолжительность обработки и тонина помола доломита также увеличивают выход. При увеличении количества воды в реакторе выход повышается, что объясняется получением менее насыщенного раствора хлористого магния. Нагревание массы при обработке и применение качественного доломита заметно не влияют на выход хлористого магния.

В ы в о д ы

Проведен ряд опытов обработки сырого и декарбонизированного, при разных температурах, доломитов раствором хлористого кальция и углекислым газом в водной среде, применением разных условий, что приводит к следующим выводам.

1. Для обработки целесообразно применять полудекарбонизированный доломит, обожженный при 750—800° С.
2. Обработку нужно проводить при комнатной температуре.
3. Выход хлористого магния повышается при увеличении:
 - а) давления углекислого газа в реакторе,
 - б) тонины помола доломита,
 - в) продолжительности обработки,
 - г) количества воды в реакторе.
4. Максимальный выход хлористого магния получен 67,5%. При дальнейшем увеличении давления углекислого газа в реакторе выход хлористого магния можно увеличить еще больше.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дорбинян М. В. Известия АН Армянской ССР (естеств. науки), № 4, 1945.
2. Дорбинян М. В. и Погосян Р. У. Там же, стр. 19—30.
3. Дорбинян М. В. Известия АН Армянской ССР (естеств. науки), № 8, 1946.
4. Дорбинян М. В. Известия АН Армянской ССР (естеств. науки), № 4, 1947.
5. Дорбинян М. В., Шехоян С. Г., Погосян Р. У. Известия АН Армянской ССР (естеств. науки), № 8, 1946.
6. Шалалгин В. В. Магнезиальный цемент. Госстройиздат, 1933.
7. Zbl. IV, 572, 1921; Zbl. I, 428, 1929; Zbl. II, 2177, 1933; Zbl. I, 664, 1937; Zbl. II, 1616, 1934 и др.
8. Дорбинян М. В. и Аветисян А. М. Известия АН Армянской ССР (естеств. науки), № 8, 1946.

Մ. Վ. Դորբինյան

ԴՈԼՈՄԻՏԻ ՎԵՐԱՄՇԱԿՄԱՆ ՄԵԹՈԴՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

ՀԱՂՈՐԴՈՒՄ II. Մագնեզիում քլորիդի ստացման մասին՝ դոլոմիտը կալցիումի քլորիդի լուծույթով և ածխաթթու գազով վերամշակելու եղանակով

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Կատարված է հում և տարրեր ջերմաստիճաններում գեկարրոնիզացիայի ենթարկված դոլոմիտը կալցիումի քլորիդի ջրային լուծույթով և ածխաթթու գազով վերամշակման ենթարկելու մի շարք փորձեր, ըստ որում կիրառված են մշակման տարրեր պայմաններ:

Կատարված փորձերից պարզվել է, որ.

1. Նպատակահարմար է մշակման համար կիրառել կիսագեկարրոնիզացիայի ենթարկված դոլոմիտ ($MgO \cdot CaCO_3$ -ը 750—800°):

2. Մշակումը պետք է կատարել սենյակի ջերմաստիճանում:

3. Մագնեզիում քլորիդի ելուրդը մեծանում է, երբ ածուծ է՝

ա) ածխաթթու գազի ճնշումը սեպտորում,

բ) դոլոմիտի մանրացման աստիճանը:

4. Մագնեզիում քլորիդի ելուրդը ստացվել է մինչև 67,5%:

Ռեակտորում ածխաթթու գազի ճնշման հետագա ավելացմամբ հնարավոր է մեծացնել մագնեզիում քլորիդի ելուրդը: