

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. Дарбинян и А. М. Аветисян

Получение серноокислого магния обработкой магнезита гипсом и углекислотой

Серноокислый магний известен в виде кристаллогидратов с содержанием 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 12 и 24 мол. воды. Как известно, он получается большей частью из природных продуктов—стассфуртских отбросных солей или из рапы некоторых соляных озер сложной фракционной кристаллизацией. При этом полученный продукт большей частью не чист и содержит много примесей.

Чистый серноокислый магний получается химическим путем из соединений магния (MgO , $MgCO_3$ и др.) переработкой их чистой серной кислотой или, в определенных условиях, солями серной кислоты.

Известно получение серноокислого магния обработкой окиси магния или содержащих ее продуктов гипсом и углекислотой и в литературе описано несколько работ и патентов. Так В. Шкателев (1) описывает опыты получения серноокислого магния из окиси магния обработкой ее обожженным полуводным гипсом ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$) и углекислотой.

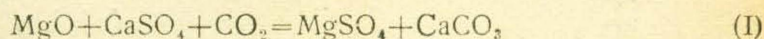
В процессе переработки, по сообщению автора, получается довольно концентрированный раствор серноокислого магния. В работе нет указаний как о выходах, так и о хим. составе полученного серноокислого магния.

П. П. Будников (2) указывает на возможность получения серноокислого магния обработкой окиси магния гипсом и углекислотой, а также обработкой углекислого магния гипсом в водной среде, при температуре 90° и повышенном давлении.

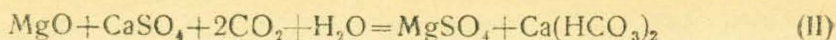
Имеется также несколько патентов (3), в которых, в качестве сырья, рекомендованы окись магния или прокаленный доломит, чистый гипс и углекислота.

По американскому патенту 2231327 W. H. Fornsworth и С. Н. Martion (4) берется водная суспензия углекислого магния и серноокислого кальция с добавлением 1—2% гидроокиси магния; при этом выход серноокислого магния достигал более 70%.

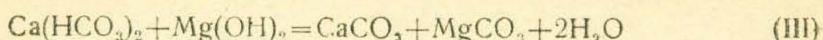
При переработке окиси магния на серноокислый магний, в основном, протекает следующая реакция:



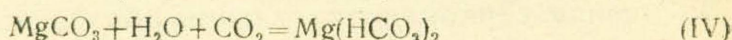
Наряду с углекислым кальцием частично получается также двууглекислый кальций:



последний с гидроксидом магния (получаемой гидратацией окиси магния) дает:



Полученный углекислый магний под действием углекислого газа, в водной среде частично превращается в двууглекислый магний:



который снова реагирует с гипсом.

Таким образом, при переработке обожженного магнезита гипсом и углекислотой сернокислый магний переходит в раствор.

В осадке остается углекислый кальций и примеси содержащиеся в исходных продуктах: кремнезем, полуторные окислы, а также остаток непрореагировавшего гипса и др.

В Арм. ССР нет соляных озер содержащих сернокислый магний и нет его естественных залежей. Разработка способов его получения из других, имеющихся в Республике сырьевых материалов, весьма актуальна заслуживает внимания.

Целью настоящей работы является разработка дешевого способа получения сернокислого магния из магнезита, обработкой его естественным гипсом и углекислотой, в водной среде.

Экспериментальная часть

В качестве сырья для исследования были взяты тохмахангельский (Ереван) естественный гипс и прокаленный при 750—800° магнезит севанского месторождения (5) имеющие следующий химический состав (таблица 1):

Таблица 1

№ п. п.	Сырье:	Содержание окислов в %	Потеря при прокал.	SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	MgO	NiO	Cr ₂ O ₃
1	Магнезит не прокаленный		31,14	22,20	5,29	0,35	41,20	0,16	0,33
2	Магнезит прокаленный при 750—800°		0,62	31,93	7,61	0,50	59,26	0,23	0,48

Тохмахангельский естественный гипс:

Не растворимый в соляной кислоте остаток	1,00%
В о д а	19,30%
R ₂ O ₃	1,03%
SO ₂	45,66%
CaO	33,60%
MgO	следы

Как видно из анализа качество гипса высокое, по своему составу приближающееся к чистому двухводному гипсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) теоретически содержащему:

В о д ы 20,93%, SO_3 46,51% CaO 32,56%.

Для проведения реакции составлялась шихта из измельченных материалов, просеянных через сита, имеющих 625 отв./см² и 1600 отв./см².

Согласно уравнению (I), теоретически, для 40 в. ч. м, 0 необходимо 136 в. ч. безводного гипса, что составляет 145 в. ч. полуводного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), или 172 в. ч. двухводного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Так как взятый нами тохмахангельский гипс содержит некоторые примеси (диоксид кремния, полуторные окислы), то для обработки, взамен теоретически необходимого количества гипса—172 гр., брался некоторый излишек его—180 гр., что составляет 104,7% теоретического.

Реакция проводилась в маленьком стальном автоклаве, имеющем приспособление для механической мешалки и подвода углекислого газа. Опыты были поставлены при атмосферном и повышенном давлениях, при нагревании и при комнатной температуре.

Сырьевые материалы были взяты как в обожженном, так и в сыром виде.

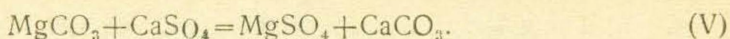
В таблице 2 приведены результаты проведенных опытов.

Таблица 2

№№ п. п.	Взято в гр.				Содержание MgO во взятой навеске в гр.	Прибавлено воды (литр)	Шихта просеяна через сито отв./см ²	Температура °С	Давление	Продолжитель- ность в час	Получено MgSO ₄ · 7H ₂ O	Выход в %	Общий выход при двукр. обраб. в %
	Магнезит		Гипс										
	Прокал.	Не прокал.	Полуводн.	Двуводн. естеств.									
1	—	98	—	180	40	0,7	625	Комн.	Атм.	6	61,0	24,8	—
2	—	»	—	»	»	»	»	80°	»	»	60,0	24,4	—
3	—	»	145	—	»	»	»	Комн.	»	»	57,8	23,5	—
4	—	»	—	180	»	1,5	»	»	»	»	69,0	28,0	—
5	—	»	—	»	»	»	»	80°	»	»	68,5	27,9	—
6	67,5	—	—	»	»	0,7	»	Комн.	»	»	109,5	44,5	47,4
7	»	—	—	»	»	»	»	80°	»	»	104,5	42,5	45,5
8	»	—	—	»	»	1,5	»	Комн.	»	»	156,8	63,8	—
9	»	—	—	»	»	»	»	80°	»	»	130,7	53,1	—
10	»	—	—	»	»	»	»	Комн.	4 атм.	»	112,0	45,5	—
11	»	—	—	»	»	0,7	»	»	атм.	»	99,3	40,40	—
12	»	—	—	»	»	1,5	»	»	»	»	117,1	47,6	—
13	»	—	—	»	»	»	»	»	4 атм.	»	100,5	40,9	—
14	»	—	—	180	»	0,7	1600	»	атм.	2	99,8	40,6	—
15	»	—	—	»	»	»	»	»	»	4	130,1	59,2	—
16	»	—	—	»	»	»	»	»	»	6	179,0	72,8	81,6
17	»	—	—	»	»	»	»	»	»	8	185,4	75,4	—
18	»	—	—	»	»	1,5	»	»	»	6	183,0	74,4	83,0

Из приведенных опытов ясно, что выход сернистого магния при применении непрокаленного магнезита ниже, нежели при приме-

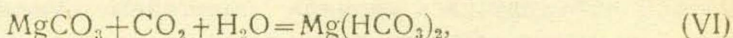
нении прокаленного магнезита. Это можно объяснить тем, что в первом случае реакция полностью не протекает по вышеприведенным уравнениям. Здесь возможна следующая реакция:



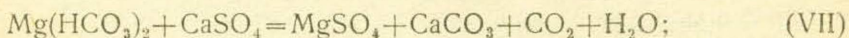
Но эта реакция в условиях нашего опыта протекает слабо.

Для проверки этого, нами были поставлены специальные опыты обработки сырого магнезита гипсом в водной среде, при постоянном помешивании, с нагревом и без нагрева, при атмосферном давлении. Опыты показали, что выход сернокислого магния ничтожен.

В присутствии углекислого газа и воды из углекислого магния будет образовываться двууглекислый магний:



который реагируя с гипсом даст сернокислый магний:



выделившаяся углекислота снова реагирует с углекислым магнием, образуя двууглекислый магний и т. д.

При втором случае, в реакцию вступает прокаленный магнезит, состоящий в основном из окиси магния, которая более реакционно-способна, чем углекислый магний и реагирует с гипсом и углекислотой по уравнениям I, II, III и IV.

Далее, из приведенных в таблице 2 опытов видно, что выход сернокислого магния при комнатной температуре больше, чем при нагревании. Повышение давления углекислого газа понижает выход сернокислого магния (опыты № 10 и 13). Повидимому при повышенном давлении CO_2 , в реакторе, наряду с углекислым кальцием, образуется большое количество двууглекислого магния и двууглекислого кальция (уравнение II). Последний может реагировать с сернокислым магнием, осаждавая углекислый кальций и гипс:

$2\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{MgSO}_4 = \text{CaCO}_3 + \text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ и, тем самым, понижая выход сернокислого магния.

Тонкость помола исходных материалов и продолжительность обработки также повышают выход (опыты №№ 14—18). Количество воды имеет существенное значение, так: при увеличении количества воды в обрабатываемой массе от 0,7 до 1,5 л. выход сернокислого магния повышается от 3,2% до 19% (опыты №№ 4 и 8). На основании проведенных опытов оптимальными условиями обработки можно считать условия опыта № 18. Как выше было сказано, другие исследователи (1, 2, 3 и 4) для проведения этой реакции брали более дорогой продукт—обожженный полуводный чистый гипс.

В отличие от них, наряду с обожженным полуводным гипсом мы брали более дешевый естественный гипс Тохмахангельского месторождения. На основании наших опытов можно считать доказанным, что выход сернокислого магния при естественном двуводном гипсе больше, нежели при полуводном гипсе (опыты №№ 4—

10 и 14—18) и обожженный полуводный гипс по сравнению с двуводным мало реакционноспособен. В процессе переработки сернокислый магний получается в виде раствора, который упариванием и кристаллизацией переводится в семиводную соль $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В таблице 3 приводится средний хим. состав полученного продукта.

Химический состав сернокислого магния:

Таблица 3

	Наш продукт.	Теоретич.
1 Нераствор. остаток	Нет	Нет
2 R_2O_3	Следы	Нет
3 SO_4	39,95%	39,02%
4 Ca	0,85%	Нет
5 Mg	10,81%	9,76%
6 H_2O	49,00%	51,22%

Остаток от обработки, который содержит еще достаточное количество гипса и окиси магния, в некоторых опытах подвергался вторичной обработке углекислотой в течение трех часов; при этом выход сернокислого магния дополнительно повышался на несколько процентов (опыты №№ 6, 7, 16, 18). Остаток после первой обработки высушивался и подвергался анализу. Средний хим. состав этого остатка:

1. Нерастворимый в соляной кислоте остаток . . .	15,80%
2. R_2O_3	2,26%
3. CaO	34,36%
4. MgO	6,38%
5. SO_3	26,17%
6. CO_2	15,33%

Так как в процессе переработки получается большое количество этого остатка, то естественно поставить вопрос его использования. Предварительные ориентировочные опыты показали, что после обжига этот остаток с водой дает массу, которая способна затвердевать и по видимому ее можно будет использовать в качестве гажи. Не исключена возможность использования его в производстве гипсовых цементов (6).

В ы в о д ы:

1. Разработан дешевый способ получения чистого сернокислого магния из севанского магнезита и тохмахангельского естественного гипса обработкой их углекислым газом в водной среде.

2. Выход сернокислого магния повышается при применении:

- прокаленного магнезита взамен не прокаленного;
- двуводного естественного гипса, взамен полуводного;
- комнатной температуры и атмосферного давления взамен повышенной температуры и повышенного давления, и

г) при применении более разбавленных растворов для обработки.

3. Максимальный выход сернокислого магния при однократной обработке составляет 74,4% и при двухкратной обработке 83,0%.

Лаборатория неорганической химии
Госуниверситета им. В. М. Молотова

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Шкателев, Ж. П. Х. т. I (IV). № 1, стр. 51—54, 1931 г.
2. П. П. Будников, Гипс, изд. Ак. Н. СССР, 1933 г.
3. Соп. р. 236143, 1922; Е. Р. 222100, 1924; Е. Р. 224223, 1924;
А. Р. 1951160, 1932; 2231327, 1941. Е. Р. 423663, 1933; Poln. p. 20570, 1933;
4. Chem. Abs. 33996, 1941.
5. М. В. Дарбинян и Р. У. Погосян, Известия Акад. Наук Арм. ССР. Естеств. науки, № 4, 19—30, 1945 г.
6. В. Г. Скрамтаев и др. Строительные материалы и изделия. Ч. I. 213—220 1938 г., ГИЗ.

Մ. Վ. Դարբինյան և Ա. Մ. Ավետիսյան

ԾԾՄԲԱԹԹՎԱԿԱՆ ՄԱԳՆԵՌԻՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՄԱԳՆԵԶԻՏԸ ԳԻՄՍՈՎ ԵՎ ԱԾԽԱԹԹՈՒ ԳԱԶՈՎ ՎԵՐԱՄՇԱԿԵԼՈՒ ՄԻՋՈՑՈՎ

Ա. Մ. Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

1. Մշակված է ծծմբաթթվական մագնիտի ստացման էժան մեթոդ՝ Յևանի մագնեզիտը և Թոխմախանգեոլի բնական գիպսը ջրային միջավայրում ածխաթթվական գազով վերամշակելու միջոցով:

2. Ծծմբաթթվական մագնիտի ելքը բարձրանում է, երբ գործադրվում է՝

ա. Շիկացած մագնեզիտը չշիկացածի փոխարեն:

բ. Երկու մոլ ջուր պարունակող բնական գիպս, կես մոլ ջուր պարունակողի փոխարեն:

գ. Սենյակային ջերմաստիճան և մթնոլորտային ճնշում՝ բարձր ջերմաստիճանի և բարձր ճնշման փոխարեն, և

դ. Ավելի նոսր լուծույթներ՝ մշակման համար:

3. Ծծմբաթթվական մագնիտի առավելագույն ելքը մեկ անգամ մշակելիս հասնում է 74,4%, կրկնակի վերամշակման դեպքում՝ 83,0%:

Darbinian M. V. and Avetisyan A. M.

The obtaining of magnesium sulphate by treating magnesite with gypsum and carbon dioxide

Summary

A cheap method of obtaining pure magnesium sulphate from Sevan magnesite and from Tökhmakhangeol natural gypsum by treating them with carbon dioxide in an aqueous medium has been worked out.

At a single treatment a maximum yield of 74,4% and at a double treatment a yield of 83,0% has been obtained.