
НЕОРГАНІЧНА ХЕМІЯ

УДК 547.791.8

О.М. Дуда¹, І.Ю. Костів¹²

Термічна обробка природного доломіту і взаємодія одержаних продуктів з водою

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

Приведені результати дослідження процесу каустифікації природного доломіту за різними температурами та тривалості процесу. Визначені оптимальні умови проведення каустифікації доломіту, необхідного для одержання магнезіальних в'язучих. Визначено йонний склад продуктів взаємодії різних форм каустичного доломіту з водою.

Ключові слова: каустичний доломіт, магнезіальні в'язучі, хлоридмагнієві відходи.

О.М. Duda¹, I.Yu. Kostiv¹²

Thermal Processing of Natural Dolomite Cooperating of the Got Foods with Water

¹Vasyl Stefanyk¹ 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 synthesize of natural dolomite at different temperatures and duration of process. Certain optimal terms of realization of synthesize dolomite, necessity are for the receipt of magnesium astringent. Ionic composition of foods of co-operation of different forms of caustic dolomite is certain with water.

Key words: caustic dolomite, magnesium astringent, magnesium chloride wastes.

Стаття поступила до редакції 21.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

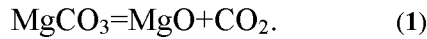
Понад 50 мільйонів кубометрів хлоридмагнієвих розчинів у великій кількості містяться у хвостосховищах Калуського калійного комбінату. З метою переробки та раціональної утилізації їх проводяться дослідження на одержання з них промислових продуктів, які користуються попитом у народному господарстві або як сировина чи напівпродукти в хемічній та інших галузях промисловости.

Мета та завдання дослідження полягає в розробці методу одержання на основі

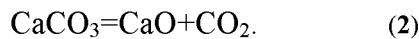
хлоридмагнієвої сировини та каустичного доломіту магнезіальних в'язучих (так званих магнезіальних оксихлоридних цементів Сореля). Основним напрямком досліджень в цій галузі являється підбір оптимальних параметрів каустифікації доломіту. В зв'язку з цим вивчено процеси взаємодії води та хлоридмагнієвих розчинів з каустичним доломітом, одержаним за різних температурних умов та тривалості процесів термообробки та одержанням на їх основі магнезіальних в'язучих.

I. Теоретична частина

Доломіт являє собою подвійний магній і кальцій карбонат. При термічній обробці доломіт втрачає масу за рахунок вивільнення діоксиду вуглецю під час декарбоксилювання карбонатів. При температурі 773 К починає розкладатися магній карбонат на його оксид, при цьому від тривалости прокалювання залежить ступінь конверсії:



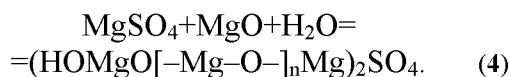
Кальцій карбонат починає розкладатися за температури ~1073 К за реакцією:



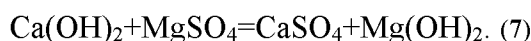
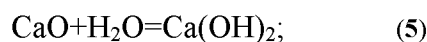
Одержаний за різних умов магній оксид (каустичний доломіт), має різну хемічну активність та здатність зв'язуватися затворювачами. Магній оксид зв'язується розчинами магнієвих солей і утворює неорганічний полімер – оксихлоридний або сульфоксидний магнезіальний цемент:



або



Кальцій карбонат не розкладається до температури 1073 К і тому являється наповнювачем для цементів, якщо ж температура термообработки вища за 1073 К, то кальцій карбонат частково розкладається і в цементі присутній кальцій оксид, який під час затворювання дає розчинні солі кальцію, що в процесі тужавіння викристалізуються, руйнуючи камінь. Процес можна представити за схемами:



Реакція (7) не є шкідливою, оскільки утворюються нерозчинні баластні продукти, а кальцій хлорид викристалізується у достатньо великій кількості.

Крім цього, у хлоридмагнієвих розсолах містяться розчинні хлориди натрію і калію, але вміст їх не перевищує одного відсотка і тому вони на властивости цементу суттєво не впливають.

II. Експериментальна частина

Найбільш вагомими факторами, які впливають на властивости каустичного доломіту являються температура та тривалість процесу термообработки доломіту. Було проведено ряд досліджень по зв'язуванню каустичного доломіту хлоридмагнієвими розчинами, одержаного в

інтервалах температур від 773 до 1273 К через кожні 323 К. При однакових термічних умовах досліджувалася оптимальна тривалість прокалювання – 2 і 3 год. Був взятий доломіт зі спеціалізованого гірничо-дробарного доломітового кар'єру в с. Коржова Монастирського району Тернопільської області. Доломітову фракцію 10-20 см перемелювали на лабораторній дробарці до дрібнодисперсного стану, близького до борошна дрібного помолу, і зважували на технохімічних лабораторних вагах до і після термообработки. Таким чином, було з'ясовано втрату маси доломіту за діоксидом вуглецю. Зразки доломітової муки брали по 100 г.

III. Результати та обговорення

Встановлено, що втрата маси при вказаних температурах та тривалости прокалювання зростає пропорційно цим параметрам. Значення втрати маси вказані в табл. 1.

Таблиця 1

Втрата маси доломіту (%)

Температура, К	Втрата маси доломіту (%) під час термообработки за:	
	2 год.	3 год.
773	0,8	0,8
823	1,5	1,5
873	3,2	3,2
923	4,4	4,4
973	23,3	26,8
1023	28,7	32,3
1073	35,6	39,5
1123	38,4	42,2
1173	44,8	45,1
1223	45,6	45,6
1273	47,4	47,4

Залежності втрати маси доломіту від температури і тривалости термообработки приведені на рис. 1 [Δm – втрата маси (%)].

Після термообработки зразків доломіту за різних температур, необхідно було визначити їх склад. З цією метою відбиралися проби каустифікованого за 2 год. доломіту в інтервалі температур 773–1273 К з кроком 373 К та проводилася їх аналіза. Спочатку дрібнодисперсний порошок продукту промивали гарячою дистильованою водою для гідролізу та вимивання малорозчинних сполук кальцію і магнію та підкисляли сильно розведеною хлороводневою кислотою до рН 5,5–6 для кількісного вимивання оксиду та гідроксиду магнію від його нерозчинного карбонату і розділяли рідку фазу від твердого залишку.

Для кількісної аналізи рідкої фази застосовували метод комплексонометрії, в якому титрантом виступав 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 за допомогою індикатора мурексиду з хлористим натрієм та концентрованою їдкою натру.

Тверда залишкова фаза, в яку входили карбонати, була визначена гравіметрично. У кислому середовищі осаджували кальцій за допомогою амоній оксалату, осад розчиняли в сульфатній кислоті та визначили перманганатометрично. Магній визначили з попереднього фільтрату осадження кальцію: в кислому середовищі за допомогою розчину амоніяку осаджували йони магнію амоній гідрофосфатом. Осад термічно обробили за 1273 К і зважували. Йонний склад продуктів каустифікації приведений в табл. 2, 3.

Ступінь розкладу магнію карбонату приведений на рис. 2 [$C_{ом}$ – масова частка активного магнію оксиду (%)].

Ступінь розкладу кальцій карбонату приведений на рис. 3 [$C_{ок}$ – масова частка активного кальцій оксиду (%)].

Одержані форми каустичного доломіту оброблялися окремо розчинами магнію хлориду та сульфату, оскільки в хлоридмагнієвих відходах присутні як хлорид, так (у меншій кількості) магній сульфат. Результати досліджень показали, що найміцніший камінь, після замикання вказаними розчинами, утворився за температури 973; 1023 та 1073 К. З цих результатів витікає, що хлоридмагнієві відходи калійних виробництв, які

містять ~30% магній хлориду і в значно меншій кількості магній сульфат, можна утилізувати безвідходно з одержанням магнієвих цементів. Для вирішення цього технологічного завдання можна використовувати привозний доломіт, родовища якого розташовані в багатьох регіонах України та будувати такі виробництва за місцями розташування хвостосховищ із хлоридмагнієвими відходами калійних виробництв та родовищ природних бішофітів.

Таблиця 2

Склад продуктів термообробки доломіту на протязі 2 год. (%)

T, K	Ca (CaO)	Mg (MgO)	Ca (CaCO ₃)	Mg (MgCO ₃)
773	0	0,4	33	21,6
873	0	1,4	33	20,6
973	0,6	8,8	32,4	13,2
1073	2,8	10,9	31,2	11,1
1173	5,2	15,5	26,8	6,5
1273	7,3	16,1	35,7	5,9

Таблиця 3

Склад продуктів термообробки доломіту на протязі 3 год. (%)

T, K	Ca (CaO)	Mg (MgO)	Ca (CaCO ₃)	Mg (MgCO ₃)
773	0	0,4	33	21,6
873	0	1,4	33	20,6
973	0,7	10,2	32,3	11,8
1073	3,1	12,1	29,9	9,9
1173	5,2	15,5	26,8	6,5
1273	7,3	16,1	35,7	5,9

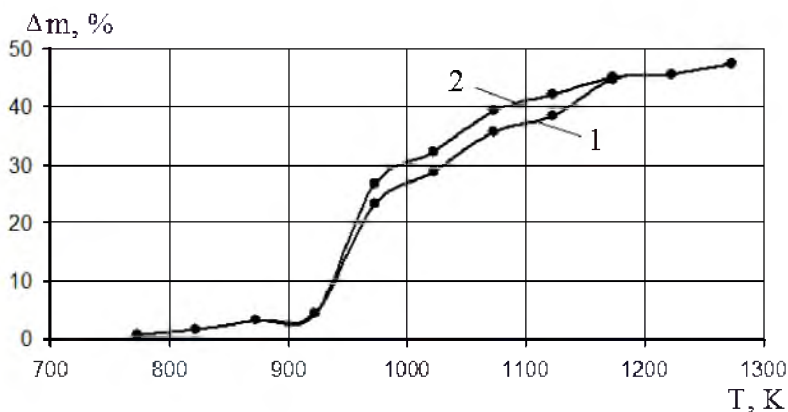


Рис. 1. Залежність втрати маси доломіту від температури термообробки за час: 1 – 2 год.; 2 – 3 год.

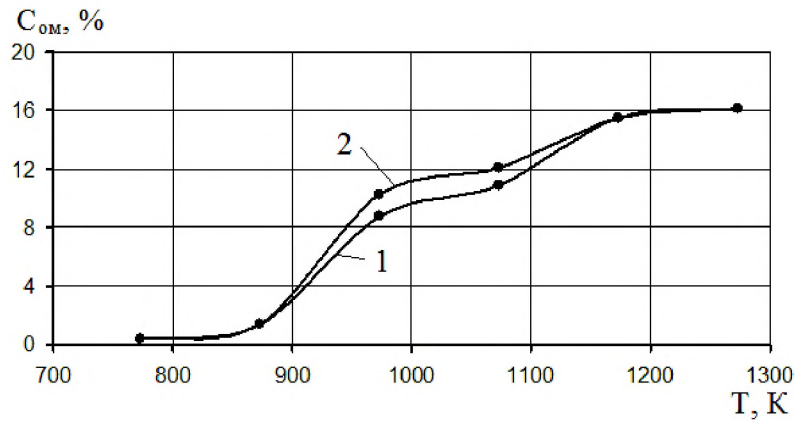


Рис. 2. Залежність ступеня розкладу магнію карбонату від температури термообробки доломіту за час: 1 – 2 год.; 2 – 3 год.

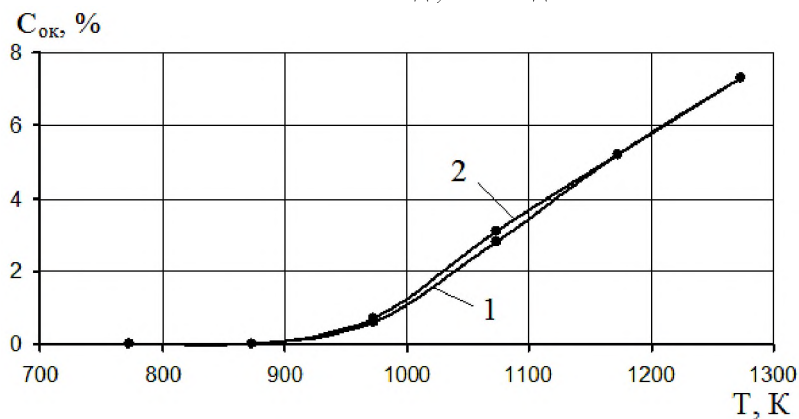


Рис. 3. Залежність ступеня розкладу кальцій карбонату від температури термообробки доломіту за час: 1 – 2 год.; 2 – 3 год.

Висновки

1. У процесі розчинення каустичного доломіту, одержаного в інтервалі температур від 773 до 1273 К, в дистильованій воді відбуваються процеси гідратації активного магній оксиду. Зі зростанням температури термообробки доломіту зростає ступінь конверсії карбонатної форми в оксидну, причому активність магній оксиду (до зв'язування розчинами магній хлориду чи сульфату) максимальна в інтервалі температур від 973 до 1073 К, далі, зі зростанням температури, процеси зв'язування пасивуються, і за температури 1273 К і вище магній оксид стає

інертним до води та розчинів солей магнію.

2. Наявність у рідкій фазі активного кальцію, після взаємодії каустичного доломіту з водою, помітно спостерігається у формах доломіту, одержаного за температури 1073 К та вище, хоча сліди кальцію аналітично виявляються в розчині після вимивання продуктів каустифікації при 973 К.

3. Для одержання в'язучого найбільш оптимальними являються доломіти, що каустифіковані за температури 973-1073 К, оскільки за нижчих температур масова частка активного магній оксиду дуже мала для зв'язування субстрату, а за вищих – занадто мала активність магнієвих сполук.

Література

1. Вєдь Е.И., Жаров К.Ф., Хоанг ван Фонг. О механизме образования оксихлоридов магния при твердении магнезиальных цементов // – 1976. – Т. 49, № 10. – С. 240–243.
2. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Магнезиальные вяжущие вещества. – Москва: Стройиздат, 1979. – С. 127, 234, 275.
3. Кузнецов А.М. Производство каустического магнезита. – Москва: Промстройиздат, 1948 – С. 357.
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.Н. Общая неорганическая химия. – Москва: Химия, 1981. – С. 323.
5. Краткий справочник химика. – Москва: Химия, 1989. – С. 157.
6. Крешков А.П. Основы аналитической химии. – Москва: Химия, 1970. – Т. 2. – С. 343.
7. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. – Ленинград.: Химия, 1970 – С. 415.

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.