

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РАПЫ МИНЕРАЛЬНЫХ ОЗЁР АЛТАЙСКОГО КРАЯ

Т.Ф. Свит

Дифференциально-термическим и термогравиметрическим методами изучена кинетика разложения веществ, которые можно получить в процессе промышленной переработки рапы минеральных озёр Алтайского края – бишофита и продуктов его разложения, магниезольных вяжущих веществ, образующихся на основе частично гидролизованного бишофита и в процессе гидратации и твердения тройных смесей $MgCl_2 - MgO - H_2O$ с различным соотношением компонентов.

ВВЕДЕНИЕ

На территории Алтайского края сосредоточены многочисленные соляные озёра, содержащие уникальные по составу и разнообразию запасы минеральных солей, важнейшими из которых являются хлориды и сульфаты натрия, магния и кальция, карбонаты натрия и кальция. Промышленные запасы солей сосредоточены преимущественно в поверхностных и подземных рассолах и донных отложениях озёр. Среди последних – запасы мирабилита, галита, тенардита, соды, гипса и мергелей. Большинство озёр края являются комплексными месторождениями, наиболее крупные из них - Кучук-Кулундинское, Бурлинско-Яровское и Михайловское месторождения. Многочисленными лабораторными и опытно-промышленными исследованиями месторождений, основанными на различиях свойств и условий кристаллизации компонентов сырья, доказана целесообразность комплексного извлечения солей бассейновым методом в сочетании с заводской переработкой концентрированных полупродуктов. Технологическая схема предусматривает дробную кристаллизацию солей в системе испарительных и садочных бассейнов в процессе динамического сгущения рапы озёр сульфатного типа. Из рассолов при испарении воды сначала выделяются в твёрдую фазу гипс и кальцит. Когда достигается насыщение по хлориду натрия, рассолы подают в испарительный бассейн, где из них выделяется до 25 % всего количества NaCl. По окончании испарительного сезона маточные рассолы перекачиваются в бассейн для политермической кристаллизации мирабилита ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$). В зимнее время температура рассолов снижается до минус 15 °С – минус 20 °С, из них выделяется до 75 % сульфата натрия. Перед началом нового испарительного сезона рассолы снова перекачиваются в галитовый бассейн, где дополнительно кристаллизуется ещё 60 % NaCl. До-

ведённые до 20 % - 25 % по $MgCl_2$ рассолы направляются на заводскую переработку.

Кристаллизация солей и концентрирование рассолов идут под воздействием природных энергетических ресурсов (солнечной энергии, ветра, дефицита влажности, отрицательных температур зимнего периода и т.п.), характерных для засушливого и резко континентального климата региона.

Сгущенный хлормagneиновый рассол является ценным сырьём для производства разнообразной химической продукции (бишофита, гидроксида и карбоната (основного карбоната) магния, жжёной магнезии, магнезиальных вяжущих веществ и др.). В литературе достаточно полно описаны методы и технологические схемы производства различных соединений магния. Однако, в связи с большим разнообразием используемого для этих целей сырья и промышленных отходов, содержащих хлориды и сульфаты магния, а также требований, предъявляемых к качеству продуктов, исследования в этой области знания продолжают. Разработка новых технологических схем получения соединений магния из природного минерального сырья Алтайского края с различными физико-химическими свойствами требует детального изучения механизма и кинетики процессов его переработки. В настоящей работе приводятся результаты изучения механизма и кинетики термического разложения некоторых продуктов переработки сгущенной рапы минеральных озёр Алтайского края.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали природный сгущенный хлормagneиновый рассол, полученный методом дробной кристаллизации солей (гипса, кальцита, галита и мирабилита) из смешанной рапы трёх озёр (Бурлинского, Большого и Малого Ярового) в опытно-промышленных бассейнах. Состав сгущенной рапы: 23,1 % $MgCl_2$; 2,2 % NaCl; 1,5 % $MgSO_4$;

73,2 % H₂O. Кроме рапы, исходными веществами служили также оксид магния и бишофит марки «хч».

Из сгущенной рапы выпариванием воды до получения сухой массы при температуре 110 °С получали сухой продукт. В соответствии с растворимостью взаимной системы солей 2Na⁺,Mg²⁺//2Cl⁻,SO₄²⁻, он содержит три твердые фазы: бишофит, галит и кизерит (MgSO₄·H₂O). Основным компонентом является бишофит (MgCl₂·6H₂O), примеси хлорида натрия и сульфата магния содержатся в небольших количествах, поэтому мы называем его «природным» бишофитом.

В процессе эксперимента проведены три серии опытов. В первой серии исследованию подвергался бишофит (химически чистый и природный) и продукты его гидролиза. С целью получения последних бишофит помещали в реактор, через который продували воздух, насыщенный парами воды, нагревали его до 400 °С, 450 °С или 500 °С со скоростью 10 градусов в минуту и выдерживали при заданной температуре определенное время. В результате получали продукты с различной степенью гидролиза (различным мольным отношением MgCl₂:MgO).

Вторая серия опытов посвящена исследованию магниезальных вяжущих веществ (магнезиального цемента), получаемых из продуктов гидролиза бишофита (химически чистого и природного) путем смешения их с водой. В третьей серии магниезальные вяжущие получали по стандартной методике, затворяя оксид магния растворами хлорида (27 %) или сульфата магния (21 %). Образцы магниезального цемента имели различное мольное отношение MgCl₂:MgO. Затворитель (воду или растворы солей) добавляли в количестве, обеспечивающем цементному тесту достаточную подвижность. Образцы в виде кубиков с размером ребра 2 см и в виде восьмерок оставляли твердеть на воздухе 1, 3, 7 и 28 суток, после чего их испытывали на прочность (кубики – на сжатие, восьмерки – на растяжение) и подвергали химическому анализу. Мольное отношение MgO:MgCl₂ в исследуемых образцах менялось от 0,6 до 20.

Кинетику термического разложения продуктов переработки сгущенных рассолов (бишофита, продуктов его гидролиза, магниезальных вяжущих веществ), аналогичных продуктов, полученных из чистых реагентов, а также гидроксида магния исследовали методом дифференциально-термического и термогравиметрического анализов на дериватографе системы Paulik. Образцы (массой 250-350 мг) нагревали по заданной програм-

ме до 900 °С со скоростью примерно 10 градусов в минуту. По полученным дериватограммам определяли потерю массы исследуемых образцов в процессе непрерывного нагревания в виде относительной величины, выраженной в процентах от начальной навески образца (общей потери массы), и потерю массы в указанном интервале температур (в процентах от общей потери массы вещества).

Результаты термогравиметрического анализа образцов обработаны по уравнению (1), описывающему кинетику термического разложения твердых тел в неизотермических условиях. Уравнение имеет вид:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K^n e^{-E/RT}(1 - \alpha)^n, \quad (1)$$

где α - относительное изменение массы исследуемого вещества; τ - время, мин.; K - константа скорости процесса, мин.⁻¹; e - основание натурального логарифма; E - энергия активации процесса, Дж/моль; R - газовая постоянная, Дж/(моль·К); T - температура, К; n - постоянная уравнения

Исходными данными для расчета кинетических констант (K , E , n) служили величины изменения по времени массы и температуры образцов, полученные табулированием зависимостей T и T непосредственно с дериватограмм. Расчет вели по специально разработанной программе на ЭВМ.

Примечание – В некоторых таблицах и в тексте приводятся сокращения слов: бишофит – Бш, магниезальный цемент – МЦ, время твердения образцов (в сутках) – τ ; степень гидролиза хлорида магния (доли единицы) – α .

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Термическое разложение бишофита и продуктов его гидролиза

При нагревании бишофит incongruently плавится при 116,7 °С с образованием MgCl₂·4H₂O, который, в свою очередь, обезвоживается по стадиям: при 181,5 °С, 195 °С, 240 °С отщепляется по одной молекуле воды и образуются кристаллические гидраты хлорида магния: MgCl₂·3H₂O, MgCl₂·2H₂O и MgCl₂·H₂O, соответственно. Удаление последней молекулы воды сопровождается гидролизом MgCl₂ при 295 °С с образованием гидроксид хлорида магния MgOHCl и выделением в газовую фазу хлористого водорода. MgOHCl разлагается при 510 - 515 °С по реакции: MgOHCl → MgCl₂ + H₂O. Хлорид магния под действием паров воды гидролизует с образованием оксида магния и хлористого водорода. Вследствие этого масса образца

при термогравиметрическом исследовании продолжает уменьшаться вплоть до температуры плавления $MgCl_2$ (718 °С). Поэтому на дериватограмме чистого бишофита есть эндотермический эффект при 718 °С.

Два последних эффекта присутствуют и на кривых нагревания продуктов гидролиза бишофита, полученных при температурах ниже 520 °С. Так как продукты гидролиза обладают очень высокой гигроскопичностью, на дериватограммах всегда наблюдаться эндотермические эффекты разложения кристаллических гидратов, образующихся за счет поглощения паров воды из окружающей среды, при 170-175 °С, 220-230 °С, 280 °С.

Дериватограммы природного бишофита и продуктов его гидролиза отличаются от дериватограмм чистых веществ наличием дополнительного эндотермического эффекта при 430-435 °С без изменения массы, характерного для плавления двойного соединения $MgCl_2 \cdot 0,5NaCl$, образующегося при кристаллизации бишофита из природных рассолов, содержащих $NaCl$, и смещением всех эндотермических эффектов в область более низких температур, а также отсутствием эффекта плавления $MgCl_2$. Характерной отличительной особенностью всех образцов, для получения которых используется природный хлормagneиный рассол, является незаконченность процесса разложения $MgCl_2$ даже при 900 °С.

Таблица 1

Изменение степени гидролиза $MgCl_2$ в процессе дегидратации бишофита

t °С	Время гидролиза, мин.	Степень гидролиза, %	Моли MgO в расчете на 1 моль $MgCl_2$
Бишофит марки хч			
400	30	37,5	0,60
	60	53,27	1,14
	120	56,52	1,30
450	60	84,26	5,35
	90	84,47	5,44
520	15	81,10	4,30
	30	86,91	6,64
	60	93,94	15,50
Природный бишофит			
500	10	64,15	2,13
	15	71,67	2,53
	20	74,16	2,87
	30	82,82	4,82
	45	88,21	7,48

Степень гидролиза $MgCl_2$ зависит от температуры и продолжительности процесса. Изменение её в процессе дегидратации бишофита показано в таблице 1. В таблице 2 приведены кинетические параметры дегидра-

тации и гидролиза бишофита, вычисленные по уравнению (1).

Таблица 2

Постоянные уравнения (1) для процессов разложения бишофита

Интервал температур, °С	Постоянные уравнения (1)		
	k	E	n
180-220	14,28	61,98	0,05
220-300	14,98	66,76	0,73
300-345	14,09	72,32	0,01

Результаты расчета, представленные в таблице 2, показывают, что константы скорости процессов термического разложения гидратов хлорида магния практически равны, а энергии активации различаются. Величина E тем больше, чем меньше кристаллизационной воды содержит гидрат. Это и понятно, так как последние 2 молекулы воды связаны с хлоридом магния более прочно. Скорость образования $MgOHCl$ зависит только от температуры: уравнение (1), описывающее этот

процесс, имеет вид: $\frac{dC}{dt} = k e^{-E/RT}$.

Константы уравнения скорости разложения гидролизованного бишофита (чистого и природного) приведены в таблице 3. Продолжительность процесса дегидратации первого из них при 400 °С, а второго – при 500 °С - 1 час.

Таблица 3

Интервал температур, °С	Постоянные уравнения (1)		
	k	E	n
Продукт гидролиза чистого бишофита			
440-516	12,3	87,6	0,76
516-626	12,3	94,6	0,90
Продукт гидролиза природного бишофита			
430-530	11,0	76,5	0,29
530-740	7,6	70,3	1,00

Для сравнения: на кривой нагревания гидроксида магния, полученного при взаимодействии оксида магния с водой, один эндотермический эффект при 400 °С. Значения кинетических констант процесса разложения $Mg(OH)_2$ отличаются от величин, приведенных в таблице 3: k = 11,0; E = 70,9; n = 0,34.

Исследование магнезиальных вяжущих

Взаимодействием продуктов частичного гидролиза бишофита с водой получали магнезиальные вяжущие с мольным отношением $MgO:MgCl_2$, соответствующим степени гидролиза хлорида магния. Их характеристика приведена в таблице 4.

Таблица 4

Характеристика образцов магнезиального цемента, приготовленных из продуктов гидролиза бишофита

Мольное отношение $MgCl_2 : MgO : H_2O$ в образце	Предел прочности, МПа	
	при сжатии	при растяжении
1) 1:2,13:9	47,1	2,0
2) 1:2,87:9	72,6	1,1
3) 1:4,82:9	70,1	3,9
4) 1:7,5:11	62,7	1,39

Примечание - Предел прочности образцов при сжатии определяли после 28 суток твердения их на воздухе. Указанный в таблице предел прочности при растяжении 1-й и 3-й образцы имели после 7 суток, 2-й образец - после 3, а 4-й - после 5 суток твердения.

Как видно из таблицы 4, прочность магнезиального цемента при сжатии увеличивается с повышением отношения $MgO : MgCl_2$ до 3, а дальше – падает. Механическая прочность образцов из природного сырья примерно на 25 % выше. Магнезиальный цемент с наибольшей прочностью имеет плотность 2540 кг/м^3 , его нормальная густота-45 %. При смешении продуктов гидролиза с водой тесто разогревается до $60-80 \text{ }^\circ\text{C}$, и масса быстро твердеет. Несмотря на это прочность магнезиального цемента из природных рассолов выше прочности цемента из магнезита и доломита на 17-45 %.

Анализ дериватограмм МЦ на основе гидролизованного бишофита ($MgO : MgCl_2$ около 3) свидетельствует о протекании ряда процессов дегидратации, которые отчетливо отражены на дериватограммах ярко выраженными эндотермическими эффектами на кривых ДТА при 145-155, 160-170, 195-205, 210-220, 235-245, 420- 430, 450-460, 470-490, 510-520, 620-650 $^\circ\text{C}$, а также изменением наклона соответствующих участков кривых ТГ - потери массы образцов. На дериватограммах образцов с более высоким отношением $MgO : MgCl_2 \geq 5$ число эндозффектов уменьшается. Причем, появляются эффекты при 380 и 400 $^\circ\text{C}$, а величина эффектов при 450-460 и 480 $^\circ\text{C}$ возрастает. Продукты гидратации и твердения МЦ, полученного из гидролизованного бишофита и смесей MgO с растворами $MgCl_2$, аналогичны по своему характеру и свойствам. Сравнение результатов дифференциально-термического анализа их с литературными данными подтверждает образование двух видов гидроксохлоридов: $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и $MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$. В таблице 5 приведено относительное изме-

нение массы образцов МЦ. Выбраны 3 интервала температур: до 350 $^\circ\text{C}$ из гидратов хлорида и гидроксохлоридов магния удаляется кристаллизационная вода; при более высоких температурах разрушается структура последних, выделение конституционной воды сопровождается гидролизом хлорида магния. Интервал температур, при котором идет гидролиз в соответствии с наблюдаемыми эндозффектами разделён на два – 410-510 $^\circ\text{C}$ и с 510 $^\circ\text{C}$ до конца нагрева образцов. Уменьшение массы в последней области идет за счет выделения хлористого водорода. Данные таблицы свидетельствуют, что в процессе твердения магнезиального цемента доля воды, входящей в структуру гидроксохлоридов, увеличивается, а доля кристаллизационной воды, наоборот, падает. Потеря массы образцов, имеющих отношение $MgO : MgCl_2$ около 3, к завершению процесса твердения (после 28 суток) составляет 50-65 %. При более высоком отношении $MgO : MgCl_2 (>5)$ эта величина составляет примерно 40-42 % (образцы 8-11). По-разному потеря массы образцов с различным мольным отношением $MgO : MgCl_2$ распределяется по интервалам температур, соответствующим наблюдаемым эндотермическим эффектам различной величины.

В таблице 6 приведены константы уравнения (1) для процессов термического разложения исследуемых образцов магнезиального цемента. Порядковые номера в таблице соответствуют образцам, имеющим следующие характеристики: 1-2 – образцы МЦ из продуктов разложения чистого бишофита с мольным отношением компонентов 1-2,5; 2-4,5 и сроками твердения 28 суток. Образцы с 3 по 5 приготовлены из продуктов разложения природного бишофита с мольным отношением: 3-1,25; 4-3; 5-5 и τ 1, 7 и 3 суток, соответственно.

Образцы 6-9 получены по стандартной методике из MgO и раствора $MgCl_2$ при следующем отношении их: с 6 по 8-5, отличающиеся сроками твердения: 1, 7 и 28 суток. Образец 9 с мольным отношением компонентов, равным 10, и $\tau=28$ суток.

Для сравнения приведены константы k , E , n для процессов термического разложения гидрокосульфатов с соотношением $MgO : MgSO_4$, равным 1:1 (образец 10, $\tau=1$), 1:3 (образец 11, $\tau=7$), 1:7 (образец 12, $\tau=2$). Расчет кинетических констант проведен отдельно для каждого участка кривой потери массы, соответствующего определенному эндотермическому эффекту на кривых ДТА и ДТГ.

Таблица 5

Характеристика исследуемого образца	Потеря массы образца, %				
	общая	от общей потери массы при температуре (°C)			
		до 350-400	410 – 510	520–900	
1	2	3	4	5	
1) Продукт гидролиза природного Бш; t = 400 °C, α = 0,7	43,75	50,8	27,0	22,2	
2) Продукт гидролиза природного Бш; t = 500 °C, α = 0,77	36,50	57,5	27,4	15,1	
3) МЦ из продукта гидролиза природного Бш; τ = 28	MgO:MgCl ₂ 2,75 5,7 14,0	52,86 32,26 28,17	52,7 54,0 22,5	28,4 28,0 65,0	18,9 18,0 12,5
4) МЦ из продукта гидролиза чистого Бш; τ = 7	MgO:MgCl ₂ 3 5	69,56 51,13	61,2 43,8	26,2 47,2	12,6 9,0
5) МЦ из MgO и р-ра MgCl ₂ ; MgO:MgCl ₂ = 3	1 2 7 28	82,75 74,65 63,90 64,70	76,4 69,4 58,8 59,9	13,7 20,4 26,3 27,0	9,9 10,2 14,9 13,1
6) МЦ из MgO и р-ра MgCl ₂ ; MgO:MgCl ₂ = 5	τ, сутки 1 7 28	52,09 51,13 58,91	72,6 43,8 54,6	19,4 47,2 33,6	8,1 9,0 11,8
7) то же MgO:MgCl ₂ = 7	7 суток	51,14	42,7	57,3	
8) то же MgO:MgCl ₂ = 10	τ, сутки 7 28	33,32 39,87	30,3 22,3	69,7 80,7	
9) то же MgO:MgCl ₂ = 13	τ, сутки 7 28	27,16 39,74	30,3 19,4	69,7 80,6	
10) то же MgO:MgCl ₂ = 17	τ, сутки 7 28	23,33 40,72	34,6 15,2	65,4 84,7	
11) то же MgO:MgCl ₂ = 20	τ, сутки 7 28	21,79 42,02	34,1 20,6	65,9 79,4	

Таблица 6 показывает, что константы уравнения (1), описывающего кинетику разложения магнезиального цемента в интервале температур 330-520 °C, когда идет разложение гидроксохлоридов, независимо от состава сырьевой смеси, мало различаются между собой. Константа скорости находится в пределах 9,3-11,8. Образцы, полученные из

продуктов разложения природного бишофита, характеризуются несколько меньшей величиной K и более высоким значением энергии активации, что находится в соответствии с результатами измерения прочности образцов. Скорость гидролиза хлорида магния имеет наименьшую величину: $K=8-9$.

Таблица 6

Образец	Интервал температур, °C	Постоянные уравнения (1)		
		k	E	n
1	405-465	10,6	70,7	0,68
	465-549	10,4	76,5	0,58
2	329-430	11,6	71,8	0,75
	430-475	10,4	69,0	0,35
	475-504	8,4	65,4	0,25
3	354-520	11,6	82,9	0
	520-785	8,0	74,4	1
4	325-420	10,9	66,2	0,35
	420-520	9,3	63,1	0,29
5	309-414	10,6	64,5	0,33
	414-526	9,3	63,2	0,29
6	340-507	11,5	71,6	0,75
7	345-415	11,5	69,4	0,72
	415-465	11,8	77,1	0,70
	465-520	11,8	80,2	0,84
	520-650	9,9	80,3	0,79
8	330-430	11,6	67,0	0,75
	430-475	10,4	67,1	0,35
	475-504	9,4	65,5	0,25
9	310-568	9,4	65,5	0,36
10	310-408	10,1	59,5	0,2
	408-520	11,5	77,3	0,0
11	138-310	15,3	67,8	0,0
	390-500	10,7	73,4	0,0
	598-705	9,0	81,4	0,0
12	50-280	9,8	39,1	0,1
	340-540	11,2	79,2	0,0

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дифференциально-термическое и термогравиметрическое исследование бишофита, образующегося при комплексной переработке рапы минеральных озёр сульфатного типа, и магнезиальных вяжущих веществ, изготовленных на основе продуктов его разложения, позволило определить состав и характер образующихся веществ. По результатам исследования рассчитаны параметры уравнений, описывающих кинетику термического разложения исследуемых продуктов, высказан механизм некоторых из протекающих при их образовании процессов.