

П.В. ШАПОРЕВ, асс., НТУ «ХП»,

И.В. ПИТАК, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХП»,

В.П. ШАПОРЕВ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХП»,

А.В. ШЕСТОПАЛОВ, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХП».

ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ СУЛЬФОМАГНИЕВЫХ И ХЛОРМАГНИЕВЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ПРОИЗВОДСТВЕ ОКСИДА МАГНИЯ

Представлены результаты экспериментальных исследований очистки сульфатмагниевого и хлормагниевого растворов от ионов железа и марганца. Установлено, что процесс осаждения лучше вести в интервале температур 60 – 70 °С в присутствии коагулянта оксида магния. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве реагентов-осадителей хлорной извести и гипохлорита калия. Предложена усовершенствованная технология очистки сульфатмагниевого и хлормагниевого растворов, обеспечивающей производство высококачественных продуктов: карбоната и оксида магния.

Ключевые слова: оксид магния, карбонат магния, очистка растворов, ионы железа, коагулянт.

Введение. В производстве оксида магния в качестве сырья используются растворы хлоридов и сульфатов магния, из которых осаждением кальцинированной содой получают полупродукт – карбонат магния [1]. Последний затем подвергают термической диссоциации по уравнению $AB_{\text{ТВ}} \rightarrow A_{\text{ТВ}} + B_{\text{Г}}$ с целью получения целевого продукта – оксида магния с высокой реакционной способностью [2]. В зависимости от условий осаждения карбонатов, а также наличия примесей в исходных растворах получаемый оксид магния различается по своим свойствам и сортности. Сульфатмагниевого и хлормагниевого щелока обычно содержат значительные количества примесей железа и марганца. Так, например, промышленные сульфатмагниевого и хлормагниевого щелока как правило содержат примеси ионов железа и марганца в следующем количестве: Fe_2O_3 – 0,192 – 0,723 г/л; MnO – 0,0404 г/л.

При осаждении карбонатов магния эти примеси в значительной мере переходят в осадок, а следовательно, и в готовый продукт.

Применяемый способ очистки сульфатмагниевого и хлормагниевого растворов от примесей этих ионов состоит в том, что в исходный раствор при температуре 50 – 60 °С и pH 7 – 8 вводят хлорную известь из расчета 0,075 т

© П.В. Шапоров, И.В. Питак, В.П. Шапоров, А.В. Шестопапов, 2014

на 1 т MgO [3]. Процесс очистки ведется при интенсивном перемешивании. Однако образующиеся при этом мелкодисперсные частицы соединений железа и марганца при фильтрации попадает в очищенный раствор.

В результате содержание примесей железа и марганца в готовом продукте превышает допустимые нормы. Продукт из таких растворов, обычно содержит 0,057 – 0,086 масс. % Fe₂O₃ и 0,0048 – 0,0068 масс. % MnO. Согласно существующему ГОСТу на магнезию жженую, продукт с таким содержанием примесей, особенно марганца, в лучшем случае соответствует второму сорту.

Известно, что примеси железа и марганца в процессе термической диссоциации сырья способствуют спеканию и агломерации частиц оксида магния [2]. В свою очередь, укрупнение частиц ведет к ухудшению показателя «остаток на сите» при расसेве, который строго регламентирован ГОСТом.

Цель работы. Целью данной статьи является усовершенствование технологии очистки сульфатмагниевого и хлормагниевого растворов, обеспечивающей производство высококачественных продуктов: карбоната и оксида магния.

Методика экспериментов. Из литературных данных о растворимости соединений железа, алюминия и марганца известно, что перевод их в донную фазу может быть осуществлен двумя методами – осаждением в виде сульфидов либо гидроксидов [4]. Исходя из этого, были опробованы в качестве осадителей ионов железа и марганца следующие реагенты: сульфиды аммония и натрия, перекись водорода, перекись натрия, хлорная известь, гипохлорит кальция.

В наших опытах использовались сульфатмагниевого раствора, в которых содержалось около 0,016 масс. % Fe₂O₃ и 0,0034 масс. % MnO. Осаждение производилось в интервале температур 13 – 95 °С.

Предварительные результаты показали, что процесс осаждения лучше вести в интервале температур 60 – 70 °С. Однако практически во всех опыта осадки, выпадающие в донную фазу, образовывали гели, обладающие токсическими свойствами. Поэтому дальнейшее исследование процесса проводилось при температуре 60 – 70 °С в присутствии коагулянтов. В качестве коагулянтов были использованы оксид магния, крахмал, октадециламин.

Наиболее эффективным коагулянтом оказался оксид магния.

Коагулянт вводился в таком количестве, чтобы отношение его к объему раствора составляло 0,0025.

Обсуждение результатов. Результаты экспериментальных исследований

по эффективности применения для очистки каждого из осадителей в присутствии оксида магния сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Результаты лабораторных экспериментов по очистке сульфатмагниевых растворов в присутствии коагулянта – окиси магния при температуре осаждения 60 °С.

Осадитель	Количество осадителя и коагулянта, г/л	Содержание примесей, %					
		до очистки		после очистки		в готовом продукте	
		Fe ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	MnO
Сульфат аммония	1,6 г сульфата аммония 2,4 г MgO	0,016	0,0034	следы	0,0018	следы	0,0034
Сульфат натрия	1,6 г сульфида натрия 2,4 г MgO	0,016	0,0034	следы	0,0018	следы	0,0034
Перекись водорода	2 г перекиси водорода 2,4 г MgO	0,016	0,0034	0,0012	0,0019	0,014	0,0037
Перекись натрия	2 г перекиси натрия 2,4 г MgO	0,016	0,0034	0,0012	0,0018	0,015	0,0034
Хлорная известь	2 г хлорной извести 2,4 г MgO	0,016	0,0034	0,0012	следы	0,013	0,0016
Гипохлорит кальция (раствор) Т : Ж = 1 : 2	2 мл гипохлорита 2,4 г MgO	0,016	0,0034	0,001	следы	0,0068	0,002
Гипохлорит кальция (твердый)	1 г гипохлорита 2,4 г MgO	0,016	0,0034	0,0006	следы	0,007	0,001

Как видно из таблицы 1, все реагенты-осадители хорошо очищают растворы магниевых солей от ионов железа в присутствии оксида магния, однако при очистке от ионов марганца хорошие результаты получены только с использованием в качестве осадителей хлорной извести и гипохлорита калия.

Промышленные эксперименты показали, что применение в качестве коагулянта оксида магния значительно улучшает очистку от примесей железа и марганца. Результаты этих экспериментов представлены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, предлагаемый способ очистки растворов позво-

ляет получать растворы с минимальным количеством примесей и готовый продукт, соответствующий требованиям ГОСТа на 1-й сорт оксида магния.

Таблица 2 – Результаты промышленных испытаний по очистке сульфатмагневых растворов при температуре осаждения 60 °С.

Осадитель	Количество осадителя и коагулянта, кг/м ³	Содержание примесей, %					
		до очистки		после очистки		в готовом продукте	
		Fe ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	MnO
Хлорная известь	2 кг хлорной извести	0,075	0,0043	0,05 – 0,055	0,002 – 0,0024	0,057 – 0,086	0,0046 – 0,0069
Гипохлорит кальция	1 кг гипохлорита 2,4 кг MgO	0,083	0,0042	0,045	следы	0,051	0,0023
		0,054	0,002	0,025	следы	0,062	0,0021
Хлорная известь	2 кг хлорной извести 2,4 MgO	0,095	0,0062	0,046	следы	0,051	0,0028
		0,085	0,0052	0,036	следы	0,041	0,0027

Выводы.

В ходе проведенных экспериментальных исследований установлено, что высокая степень очистки исходных растворов солей магния достигается при использовании следующих норм технологических режимов:

а) соотношение гипохлорита кальция к объему раствора 0,001; соотношение оксида магния к объему раствора 0,0025; температура осаждения 60 – 70 °С; рН среды 7 – 8; время перемешивания 30 мин.;

б) соотношение хлорной извести к объему раствора 0,002; соотношение оксида магния к объему раствора 0,0025; температура осаждения 60 – 70 °С; рН среды 7 – 8; время перемешивания 30 мин.

Список литературы: 1. Производство цемента, извести и оксида магния [Электронный ресурс] / Harmonisation of Environmental Standards II. – 2009. – С 325 – 381. – Режим доступа: www.muctr.ru/univsubs/ecocentre/files/cement.pdf. 2. Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture – Production of cement, limes and magnox [Электронный ресурс] / European Commission, may 2010. – Режим доступа: http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/419/dokumente/clm_bref_0510.pdf. 3. Reference Document on Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste-rock in Mining Activities [Электронный ресурс] / European Commission, 2004. – Режим доступа: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/mmr_adopted_0109.pdf. 4. Кертман Л. Качественный химический полумикроанализ / Л. Кертман. – М.-Л.: Госхимиздат, 1949. – 412 с.

References: 1. Production of cement, limes and magnox [Electronic resource] / *Harmonisation of Environmental Standards II*, 2009. – С 325 – 381. Access: http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/419/dokumente/clm_bref_0510.pdf. 2. Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others industry [Electronic resource] / *European Commission*, October 2006. – Access: <http://www.ipcc.envir.ee/english/bat.htm>. 3. Reference Document on Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste-rock in Mining Activities [Electronic resource] / *European Commission*, 2004. – Access: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/mmr_adopted_0109.pdf. 4. *Kertman L.* Kachestvennyj ximicheskij polumikroanaliz (High-quality chemical halfmikroanalysis) / *L. Kertman*. – Moscow-Leningrad: Goskhimizdat, 1949. – 412 p. (in Russian).

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 12.10.14

УДК 661.846.321.067:[546.72+546.711]; 661.846.532.067

Эффективный способ очистки сульфо магниевых и хлор магниевых растворов от ионов железа и марганца в производстве оксида магния / П.В. ШАПОРЕВ, И.В. ПИТАК, В.П. ШАПОРЕВ, А.В. ШЕСТОПАЛОВ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 161 – 165. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

Представлені результати експериментальних досліджень очищення сульфатмагнієвих і хлормагнієвих розчинів від іонів заліза і марганцю. Встановлено, що процес осадження краще вести в інтервалі температур 60 – 70 °С у присутності коагулянту оксиду магнію. Найкращі результати отримані при використанні в якості реагентів-осаджувачів хлорного вапна і гіпохлорита калію. Запропонована вдосконалена технологія очищення сульфатмагнієвих і хлормагнієвих розчинів, що забезпечує виробництво високоякісних продуктів: карбонату і оксиду магнію.

Ключові слова: оксид магнію, карбонат магнію, очищення розчинів, іони заліза, коагулянт.

UDC 661.846.321.067:[546.72+546.711]
661.846.532.067

Effective method of cleaning of magnesium sulphate and magnesium chloride solutions from the ions of iron and manganese in production of magnox / P.V. SHAPOREV, I.V. PITAK, V.P. SHAPOREV, O.V. SHESTOPALOV // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 161 – 165. – Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821.

The results of experimental researches of cleaning of magnesium sulphate and magnesium chloride solutions from the ions of iron and manganese are represented. It is set that better to conduct the process of settling in the interval of temperatures 60 – 70 °C in presence the coagulant of magnox. The best results are got at the use as the reagents-sediments are chloric lime and hydrochlorit of potassium. The improved technology of cleaning of magnesium sulphate and magnesium chloride solutions, providing production of high-quality carbonate and magnox is offered.

Keywords: magnox, carbonate of magnesium, cleaning of solutions, ions of iron, coagulant.