

- Беликов В.В. Реакции комплексообразования в анализе флавоноидов / В.В.Беликов, Т.В.Точкова // Всесоюз. симпоз. по фенольным соединениям (2; 1971; Алма-Ата). – Алма-Ата: Тез. Докл. ... 1973. – С. 168-172.
- Беликов В.В. Методы анализа флавоноидных соединений / В.В.Беликов, М.С.Шрайбер // Фармация. - 1970. - Т. 19, № 1. - С. 66-72.

**А.И. Орехова, Р.П. Лелекова**

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ  $MgCl_{2\text{кр}} - KCl_{\text{кр}} - NaCl_{\text{кр}} - CaCl_{2\text{кр}} - HCl_{\text{г}} - H_2O_{\text{г}}$**

Уральская государственная медицинская академия

В настоящее время основным видом хлормagneйного сырья для получения магния у нас в стране остается искусственный карналлит, получаемый перекристаллизацией природного карналлита Верхнекамского месторождения.

До сих пор не используются такие ценные виды хлормagneйного сырья, как природный бишофит Волгоградского месторождения, отбросные хлормagneйные щелоки – отходы производства калийных солей, рапа соляных озер и подземных источников и др. [1]. Отсутствие промышленной технологии обезвоживания бишофита значительно сужает сырьевые ресурсы магниевого производства, а для разработки последней необходимо изучение равновесия гетерогенной системы  $MgCl_{2\text{кр}} - KCl_{\text{кр}} - NaCl_{\text{кр}} - CaCl_{2\text{кр}} - HCl_{\text{г}} - H_2O_{\text{г}}$ , что позволит рекомендовать условия обезвоживания хлормagneйного сырья.

Для исследования использованы следующие виды хлормagneйного сырья: щелок, получаемый подземным растворением бишофита Волгоградского месторождения, хлормagneйный щелок – отход производства калийных солей, рапа озера Кучук после переработки последней. Химический состав исследуемых хлормagneйных щелоков и фазовый состав твердых продуктов, кристаллизующихся из последних [2], приведены в таблице.

Таблица

Составы хлормagneйного сырья

Вид состава	Соединения	Щелок Волгоградского бишофита	Рапа оз. Кучук	Хлормagneйный щелок
Химический состав щелоков, масс. %	$MgCl_2$	29,78	45,29	21,98
	$NaCl$	0,76	2,54	2,87
	$KCl$	0,39	0,48	3,45
	$CaCl_2$	0,08	0,27	3,1
	$CaSO_4$	0,21	0,27	0,04
	$HCO_3^-$	0,023	-	-
	$B$	0,002	-	-
	$LiCl$	0,00015	-	-
	$Fe^{2+}$	следи	-	-
	$H_2O$	по остатку	51,15	68,56
Фазовый состав, мол. %	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	94,55	79,98	33,32
	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0,73	1,34	17,84
	$0,5NaCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	4,323	18,18	37,91
	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	0,019	0,50	10,28
	$CaSO_4$	0,395	-	0,12

Для определения равновесного состава газовой фазы над твердыми продуктами обезвоживания исследуемого сырья изучали гетерогенное равновесие системы  $MgCl_{2\text{кр}} - KCl_{\text{кр}} - NaCl_{\text{кр}} - CaCl_{2\text{кр}} - HCl_{\text{г}} - H_2O_{\text{г}}$  при 160-600°C.

Кривые зависимости равновесных значений парциальных давлений  $HCl$  в газовой фазе от температуры представлены на рисунке. Последние позволяют проследить процесс обезвоживания хлормagneйного сырья, начиная с

кристаллогидратов и кончая термическим распадом гидролизованных соединений и плавлением. Кривые состоят из трех участков. Первый (I) соответствует переходу высших кристаллогидратов в низшие. При 250-280°C моногидраты соединений  $MgCl_2$  и  $0,5NaCl \cdot MgCl_2$  переходят в продукты гидролиза  $MgCl_{2-n}(OH)_n$  и  $0,5NaCl \cdot MgCl_{2-n}(OH)_n$ , где  $n \leq 1$  в зависимости от состава газовой фазы и температуры [3-5]. Второй участок (II) кривых соответствует накоплению продуктов гидролиза. В области

450-480°C (второй излом на кривых) начинается распад продуктов гидролиза с образованием  $MgO$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $CaCl_2$  и выделением значительных количеств  $HCl$  в газовую фазу. Отрезок (III) кривых отражает процесс термического распада продуктов гидролиза и плавление последних. Данные термического анализа находятся в соответствии с температурами изломов на кривых зависимости состава газовой фазы от температуры (рис.).

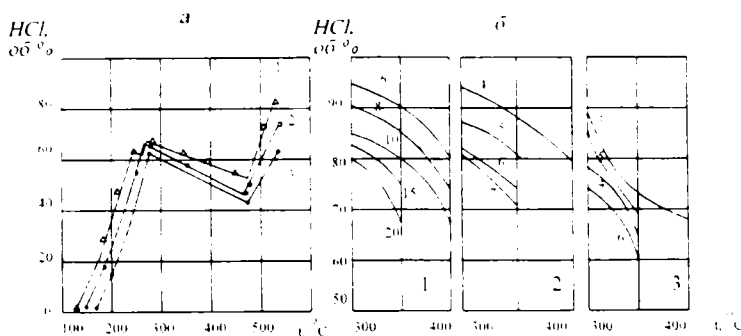


Рис. Зависимость равновесных составов фазы (а) и твердых продуктов обезвоживания (б) от температуры при нагревании: 1 – щелока Волгоградского бишофита; 2 – рапы озера Кучук; 3 – отбросного хлормagneйного щелока – отхода производства калийных солей (цифры на кривых рис. б означают содержание  $MgOHCl$  в мол. % в продуктах обезвоживания)

С увеличением содержания хлоридов натрия и калия в исследуемых щелоках снижается содержание  $HCl$  в газовой фазе при дегидратации кристаллогидратов, снижаются температуры дегидратации кристаллогидратов, сужается область существования более гидролизованных продуктов (область ниже отрезка II кривых на рис. а), снижается температура термического распада продуктов гидролиза. Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что обезвоживание хлормagneйного сырья идет без заметного гидролиза до стадии образования дигидратов соединений  $MgCl_2$ ;  $0,5NaCl \cdot MgCl_2$ ;  $KCl \cdot MgCl_2$ , т.е. ~ до 200°C. Дальнейший процесс дегидратации сопровождается значительным гидролизом и повышением содержания  $HCl$  в газовой фазе до 50-70%. Очевидно, что подавление гидролиза и получение глубоко обезвоженного ма-

логидролизованного полупродукта возможно в атмосфере, содержащей хлорид водорода.

Для определения содержания  $HCl$  в газовой фазе, необходимого для получения безводного малолигидролизованного продукта, исследовано равновесие системы  $MgCl_{2к} - KCl_к - NaCl_к - CaCl_{2к} - HCl_г - H_2O_г$  методом подчинения состава твердой фазы ( $MgCl_2 + KCl + NaCl + CaCl_2$ ) заданному составу газа ( $HCl + H_2O$ ) при температурах 300, 350 и 400°C [6].

На основании полученных данных на рис. б представлены изоконцентраты – линии постоянного гидролиза продуктов обезвоживания рассматриваемых видов сырья при 300-400°C и 60-90%  $HCl$  в газе, т.е. в области, лежащей на рис. а выше отрезка II. Цифры на кривых означают содержание  $MgOHCl$  в мол. % в продуктах обезвоживания. Изоконцентраты позволяют определить  $P_{HCl}$  и  $P_{H_2O}$  в газовой фазе, находящейся в равновесии с твердыми

продуктами при заданной температуре, и, наоборот, состав продуктов – по известному составу газа.

С увеличением содержания HCl в газовой фазе уменьшается содержание MgOHCl в продуктах обезвоживания. При одинаковых условиях ( $P_{\text{HCl}}$ ,  $t$ ) продукт обезвоживания оказывается тем менее гидролизован, чем больше в его составе хлоридов калия и натрия. Последнее объясняется тем, что хлориды калия и натрия взаимодействуют с выпадающим при нагревании хлормagneиевых щелоков бишофитом с образованием карналлита и соединения  $0,5\text{NaCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , которые гидролизуются в меньшей степени, чем бишофит [7].

На основании проведенного исследования рекомендованы условия обезвоживания хлормagneиевого сырья, не используемого в мagneиевой промышленности. Последнее должно содержать в своем составе хлориды натрия и калия. Исследование кинетики обезвоживания дигидрата хлорида мagneия с хлоридами калия и натрия в псевдосжиженном слое показало, что последние взаимодействуют с  $\text{MgCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с образованием двухводной соли  $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и твердых растворов NaCl в дигидрате хлорида мagneия и двойной соли  $0,5\text{NaCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которые обезвоживаются значительно глубже и с меньшим гидролизом, чем дигидрат без примесей [8].

Для обезвоживания хлормagneиевого сырья (бишофита, щелоков – отходов химической промышленности, рапы природных соляных озер) можно рекомендовать две схемы.

Первая стадия для той и другой схемы – получение низших кристаллогидратов (дигидрата и моногидрата) хлорида мagneия обезвоживанием в токе горячих топочных газов. На второй стадии обезвоживание по первой схеме проводить плавлением в хлораторах. Плавление дигидрата или моногидрата сопровождается значительным гидролизом  $\text{MgCl}_2$  из-за присутствия большого количества влаги. При этом в расплаве образуется крупнодисперсный MgO, который легко отстаивается, образуя шлам. Данный способ будет экономичным, если утилизировать шлам для получения из него оксида мagneия для огнеупорной промыш-

ленности. Предлагаемая схема может быть рекомендована для переработки рапы озера Кучук с получением хлормagneиевого сырья, которое затем перерабатывается на металлический мagneий. Дообезвоживание по второй схеме осуществлять в твердом состоянии в токе хлорида водорода. Условия обезвоживания можно выбрать по диаграмме равновесия системы  $\text{MgCl}_2 - \text{KCl} - \text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ , построенной по данным наших исследований. Для получения безводного малолигидролизованного полупродукта, содержащего 0,2-0,8% MgO (1,5-6,0 мол. % MgOHCl), обезвоживание необходимо вести в твердом состоянии при 300-400°C в токе хлорида водорода при соотношении  $\frac{\text{HCl}}{\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}}$  не менее 60%

при переработке отбросных хлормagneиевых щелоков и не менее 85% – при переработке рапы озера Кучук и щелока Волгоградского бишофита.

Обезвоживание хлормagneиевого сырья по предложенным схемам без значительных потерь мagneия позволит расширить сырьевую базу мagneиевой промышленности.

### Литература

1. Локшин М.З., Макаров Г.С. // Цветные металлы, 2006, № 5, с. 46-54.
2. Орехова А.И. и др. // Изв. ВУЗов, Цветная металлургия, 1984, № 2, с. 29-34.
3. Вильнянский Я.Е., Савинкова Е.И. // ЖПХ, 1953, № 8, с. 808.
4. Орехова А.И., Лелекова Р.П. и др. // ЖПХ, 1979, № 11, с. 2597-2599.
5. Орехова А.И., Соколова Г.А. и др. // ЖПХ, 1982, № 1, с. 129-133.
6. Лелекова Р.П., Орехова А.И. // Изв. ВУЗов, Цветная металлургия, 1986, № 5, с. 50-53.
7. Орехова А.И., Савинкова Е.И. // Изв. ВУЗов, Цветная металлургия, 1974, № 6, с. 55-59.
8. Орехова А.И. Физико-химические основы обезвоживания хлормagneиевого сырья. Дис. докт. техн. наук – Свердловск, 1984, 375 с.