

Національна Академія Наук України  
Фізико-хімічний інститут імені О.В.Богатського

На правах рукопису

УДК 546.46.05

Сичов Михайло Іванович

ЗАСТОСУВАННЯ ГІДРОЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ  
ЧИСТИХ СПЛУК МАГНІЮ З РОЗСОЛІВ МОРСЬКОГО ТИПУ

02.00.01 - неорганічна хімія

А В Т О Р Е З Е Р А Т

дисертації на здобуття вченого  
ступення кандидата хімічних наук

Одеса - 1994



00778782 (\$)

Робота виконана у відділі фізико-хімічних процесів та технологічних циклів Фізико-хімічного Інституту імені О.В.Богатського Національної Академії Наук України.

Науковий керівник - доктор хімічних наук,  
проф. Андріанов А.М.

Офіційні опоненти - доктор хімічних наук,  
проф. Скрильов Л.Д.

доктор технічних наук,  
проф. Гогунський В.Д.

Провідна організація - Науково-дослідний інститут  
основної хімії м. Харків

Захист відбудеться "18" жовтня 1994 р.  
в. "18" год. на засіданні спеціалізованої ради Д 016.58.01  
з хімічних наук у Фізико-хімічному інституті ім. О.В. Богатського НАН України за адресою: 270080, Одеса-80, Чорноморська  
дорога, 86.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України.

Автореферат розіслано "8" вересня 1994 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради,  
кандидат хімічних наук

О.І. Шеліхіна

ЛНБ ім. В. Стефаніка  
АН України

7Б-50.031

-3-

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Необхідність нових засобів одержання сполук магнію високої чистоти обумовлена розширенням областей їх застосування, відсутністю достатньо простих і ефективних методів серед відомих, взаємозв'язком цієї проблеми з науковим напрямком неорганічної хімії—одержанням матеріалів з задалегідь заданими фізико-хімічними характеристиками і можливістю реалізації досягнутих результатів в області хімії і технології високочистих неорганічних сполук, при освоєнні мінеральних ресурсів морських розсолів.

Робота присвячена встановленню основних закономірностей та механізму утворення фазових продуктів сумісного гідролізу та співосадження магнію і ряду мікрокомпонентів при дульному осажденні в розчинів широкого діапазону його концентрацій. Такі процеси недостатньо вивчені, особливо в областях високих концентрацій магнію. Необхідно також встановити і умови часткового осаждення гідроксиду магнію як колектора, забезпечуючого високу ступінь звільнення розчинів від мікрокомпонентів /Мі/ в сполученні із стабільною кристалічною структурою легкофільтруемого осаду. Відомі методи не задовільняють таким вимогам із-за великої швидкості утворення осаду з нестабільними властивостями при взаємодії з мікрокомпонентами розчину.

Необхідний пошук нових методів вивчення, прогнозування і управління процесами осаждення гідроксиду магнію та співосадження Мі з урахуванням кінетичних факторів при формуванні структури і властивостей осаду.

Вирішення таких питань може бути корисним при розв'язанні схожих теоретичних і практичних завдань, зв'язаних з очисткою різних водно-сольових мінералізованих розчинів.

Робота виконувалась по темі Фізико-хімічного інституту АН УРСР "Розробка фізико-хімічних основ вилучення магнію з ропи Сивашу та фтору з промислових стокових вод", шифр 085.08.0601Т.0604Т, номер держреєстрації 01870017784, термін виконання 1987-89 р.р., відповідно Постанови Президії АН УРСР № 281 від 09.07.1986 по Плану науково-дослідних та дослідно-конструкторських робіт по раціональному використанню природних ресурсів і охороні навколишнього середовища Української РСР на 1986-1990 р.р., розділ 9.4. Раціональне використання, відтворення і охорона ресурсів Сивашу.

Метою роботи було встановлення залежностей складу, будови та властивостей гідролізованих форм магнію від умов лужного осадження, основних закономірностей в гідролітичній поведінці та співосадженні ряду домішкових елементів, створенні засобів направленої кристалізації гідроксиду магнію з покращеними властивостями для цілей очистки розчинів його солей. При цьому необхідно було вирішити наступні часткові завдання:

-вивчити властивості і склад гетерофазних сполук магнію при його лужному гідролізі, встановити їх взаємозв'язок, механізм утворення та вплив на процес кристалізації гідроксиду магнію в межах вмісту від 0,05 до 4,5 моль/л розчинів його хлориду;

-дослідити процеси сумісного гідролізу та співосадження магнію і супутних мікрокомпонентів /заліза (III), марганцю (II), кальцію, кремнію, бору /, склад та властивості утворених сполук;

-встановити оптимальні умови осадження та застосування гідроксиду магнію в якості високоефективного колектору для домішок х. М.;

-розробити та апробувати методи одержання високоочищених сполук магнію із солцових розчинів при вирішенні конкретних завдань, рекомендувати застосування результатів у перспективних областях.

Наукова новизна дисертаційної роботи полягає в обґрунтуванні методу вивчення, прогнозування та регулювання сорбційних і структурних властивостей гідроксиду магнію в процесах його осадження та співосадження з мікрокомпонентами сольових розчинів.

Вивчені склад та властивості, запропонований механізм та встановлені умови утворення гетерофазних пунктів лужного гідролізу магнію в концентрованих /1-4,5 моль/л/ розчинах його хлориду.

Встановлено, що утворення гідроксиду магнію при розбавленні лужних розчинів його хлориду протікає в кінетичному режимі, при якому зміна структури, складу та властивостей часток осаду відповідає послідовності: зародки - первісні частки - кристали.

Встановлені основні параметри зародкоутворення, в якому приймають участь критичні гідроксокомплекси магнію, а також зв'язок їх концентрації у вигляді узагальнюючого показника, коефіцієнту пересичення у розбавленому розчині, з розміром кристалів у осаді гідроксиду магнію, його фільтраційними характеристиками.

Виявлений переважний вплив сорбційної взаємодії зародкових форм гідроксиду магнію та гідролізованих форм  $Mg^{2+}$  на процес їх співосадження, участь в ньому гідроксильних груп та молекул води зародкової структури.

Встановлена кореляційна залежність між показниками перших констант гідролізу  $/K_{r, I}/$  співосаджених метал-іонів та уявною константою швидкості зародкоутворення гідроксиду магнію.

Результати роботи доповнили та розширили відомості про властивості, будову і методи одержання гідроксополук магнію, їх взаємодію з гідролізованими формами інших елементів, дозволили запропонувати методи прогнозу та покращення структури і сорбційних властивостей гідратованого оксиду магнію  $/COX/$ .

Практична цінність роботи полягає у створенні засобів осадження легкофільтруемого гідроксиду магнію та надійного вилучення на такому колекторі домішкових елементів з магнійвмістких розчинів, одержання високочистих сполук магнію з мінералізованих сольових розчинів.

Рішенням трьохтипів практичних завдань підтверджена прогноуюча здатність встановлених залежностей між складом рідкофазних гідролізованих форм магнію і властивостями /структурними і сорбційними/ одержаних з них оксигідратних осадів.

Розроблені та запропоновані засоби пройшли випробування з позитивними результатами в реальних умовах ряду підприємств з напрацюванням і цільовим застосуванням високоякісних сполук магнію з природної сольової сировини.

Показана перспективність застосування одержаних результатів для концентрування  $Mg^{2+}$  з морських вод та розсолів, в аналітичних цілях, для вилучення шкідливих домішок із стокових та природніх вод, при одержанні високоякісних, з малим вмістом домішок, солей лужних та лужноземельних металів.

На захист виносяться наступні основні положення роботи:

1. Пояснення процесу утворення гетерофазних продуктів гідролізу іонів магнію в концентрованих розчинах його хлориду.

2. Роз'яснення лужних розчинів магнію - як засіб регулювання процесів осадоутворення гідроксиду магнію і співосадження інших елементів.

3. Використання знайдених умов гідролізу та осадження магнію в формі легкофільтруемого гідроксиду для концентрування та відокремлення домішкових елементів при одержанні чистих сполук магнію із сольових мінералізованих розчинів.

Апробація роботи. Основні матеріали та положення дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на Всесоюзній конференції "Екологічні проблеми Світового океану /Одеса, 1977/ на XI, XII Всесоюзних науково-технічних конференціях "Технологія неорганічних речовин та мінеральних добрив" /Новочеркеськ, 1978; Чимкент, 1981/, на Всесоюзному симпозиумі "Застосування нових електронно-мікроскопічних методів в технології, кристалографії та мінералогії /Звенигород, 1980/, X, XII, XIII Українських республіканських конференціях по неорганічній хімії /Сімферополь, 1981, 1989, Ужгород, 1992/, на галузевій нараді працівників основної хімічної промисловості /Білореченськ, 1983/, Першій Північно-Кавказській регіональній нараді по хімічним реактивам /Махачкала, 1988/, Всесоюзному семінарі "Хімія та технологія неорганічних сорбентів /Мінськ, 1991/, загальноміських та регіональних наукових конференціях по хімії та хімічній технології /Одеса, 1976, 1985, 1989/.

Публікації. Основний зміст дисертації викладений в 3 надрукованих статтях, 11 тезах доповідей, 2 авторських свідцтвах СССР.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, 4 глав, висновку, списку використаної літератури та додатку /акти про проведення промислових випробувань/. Загальний обсяг дисертації 170 сторінок машинописного тексту, включаючи 54 малюнки, 40 таблиць і додаток. Список літератури складає 194 робіт вітчизняних та зарубіжних авторів.

### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовується актуальність роботи, сформульовані цілі та завдання дослідження, перераховані основні положення, винесені автором на захист.

Глава I. Аналізується стан досліджень та зміст практичних засобів по одержанню високоочищених сполук магнію, особлива увага приділяється засобам лужного осадження магнію з розчинів, в тому числі

мір за ізованих розсолів морського типу, гідролізу магнезії та властивостям утворених сполук. Розглянути питання структуроутворення та кристалізації гідроксиду магнезії, взаємозв'язку даних і їм передуючих гідролітичних процесів у розчині.

Узагальнені дані про процеси співосадження різних елементів з гідроксидами металів, особливо увагу приділено співосадженню з гідроксидом магнезії.

Показана неоднозначність в питаннях складу, властивостей та механізму утворення гідроксидних сполук магнезії при його гідролізі і осажденні, особливо в разі значних концентрацій металіонів у розчині. Це ж можливо віднести і до сумісного гідролізу іонів магнезії та інших елементів, їх співосадження.

Недостатньо відомостей, які дають змогу забезпечити високу сорбційну спорідненість до більшості домішкових іонів та стабільну кристалічну структуру легкофільтруемого осаду гідроксиду магнезії.

Привертає до себе увагу недостатність методів прогнозування та регулювання сорбційних і структурних властивостей гідроксиду магнезії, встановлення залежності цих властивостей від умов попереднього гідролізу.

Зроблено висновок, що осадження гідроксиду магнезії та співосадження мікрокомпонентів повинно бути забезпечено можливістю управління кінетикою таких процесів і особливо на початкових стадіях.

В кінці глави сформульовані основні завдання дослідження.

Глава II присвячена дослідженню закономірностей утворення сполук при лужному гідролізі та осажденні в розчинах хлориду магнезії.

В першому розділі глави викладені основні методи дослідження та аналізу, характеристики використаних реагентів та матеріалів.

В другому розділі приведені дані по дослідженню процесів гідролізу та осадження магнію лугом в розчинах його хлориду з вмістом 0,05-4,5 моль/л. Б. умов. неперервного осадження початковий осад являється іпроксидом магнію лабільної /активної/ форми, значення добутку розчинності -  $2,53 \cdot 10^{-10}$ , як і дає початок ланцюжку утворення оксихлоридів магнію, кількість та ускладнення яких вагомо вже при концентраціях 1 моль/л  $MgCl_2$ . Встановлено, що склад твердофазних оксихлоридів підпорядковується залежності у вигляді формули  $Mg_n(OH)_{2n-2} \cdot mH_2O$  / де  $n = 1; 2; 3 \dots$ ,  $m = 2; 4; 8 \dots$  /.

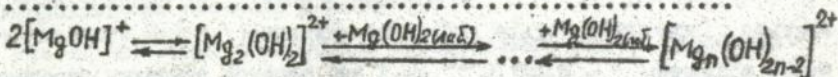
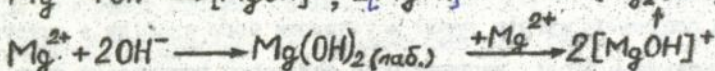
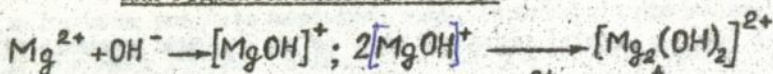
В умовах поетапного осадження та досягнення відносно рівноваги початковий осад розчиняється, утворюючи розчини, змішані лугу з зв'язаному ви наді. Такі розчини є нестійкими, з часом /за 24 год./ в них утворюються кристалогідратні осадки оксихлоридів магнію, склад яких підкоряється раніше встановленій закономірності і зв'язаний з параметрами усього розчину залежністю виду

$$\left( \frac{C_{OH^-}}{C_{Mg^{2+}}} \right)_{\text{рідка фаза}} = 2,05 \left( \frac{C_{OH^-}}{C_{Mg^{2+}}} \right)_{\text{тв. фаза}}^{0,16}$$

Утворення оксихлоридів магнію протікає як кристалізація солі певного складу з пересичених розчинів. В прикордонній області гетерофазної динамічної рівноваги склад оксихлоридів магнію відповідає складу критичних гідролізованих форм магнію у вигляді його полімерних гідроксокомплексів, тому склад останніх можна виразити формулою виду  $[Mg_n(OH)_{2n-2}]^{2+}$ .

Запропоновано механізм утворення твердофазних і рідких продуктів гідролізу іонів магнію в його концентрованих розчинах згідно принципу Сіллена "ядро-ланцюг". Таке утворення, при якому в якості "ядра" виступає первісний гідроксокомплекс магнію в розчині /оксихлорид у твердій фазі/, а "ланцюгом" являється активний гідроксид магнію, протікає по схемі:

ДЛЯ ГІДРОКСОКОМПЛЕКСІВ МАГНІЮ:



ДЛЯ ОКСІХЛОРИДІВ МАГНІЮ:

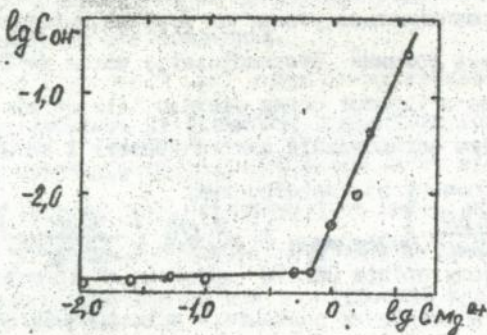
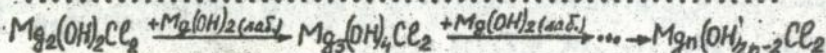
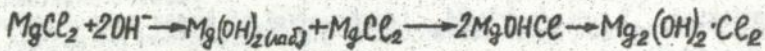


Рис. 1 Крайня лужність розчинів  $\text{MgCl}_2$  різної концентрації при їх гідролізі.

У третьому розділі другої глави обговорюється дані дослідження процесу осадоутворення гідроксиду магнію із застосуванням розведень лужних, гідралізованих розчинів його хлориду /рис. 2/. Утворення гідроксиду магнію в таких умовах йде по кінетичному режиму осадоутворення в три основних етапа: зародки  $\rightarrow$  первісні частини  $\rightarrow$  кристали.

Порядок реакції зародкоутворення / 4,0 / відрізняється від

такого для кристалізації /1,8/ та відповідає кількості іонів магнію в критичному комплексі зародку; таке ж значення було одержано і розрахунковими методами з допомогою рівнянь рухомої хімічної рівноваги для гомогенного зародкоутворення. Сформовані зародки мають діаметр 0,756 нм, що відповідає кубічній упаковці з 94 фрагментів  $Mg-OH$  або 22 молекул  $Mg(OH)_2$  в 4 паралельних шара, об'єм  $0,432 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$ , значення поверхневої енергії  $\sigma = 50,4 \text{ мДж/м}^2$ .

Зростання зародків приводить до утворення первісних часток розміром 40-60 Å, орієнтоване зрощування останніх приводить до утворення кристалів гідроксиду магнію. Характерний для обох процесів являється утворення асоціатів води при участі зв'язку  $Mg-O...H^+$  на поверхні зародків та первісних часток і гідроксокомплексів  $MgOH^+$  в розчині, що забезпечує зростання структури.

На основі даних ІК-спектрів, термографічних досліджень та хімічного аналізу осади зроблено висновок про наявність активних гідроксильних груп, які приймають участь у водневому зв'язку, з енергетичними характеристиками  $E_{н(1)} = 19,2$  та  $E_{н(2)} = 9,4$  кДж/моль, знайдених розрахунком по методу Г.В. Ежневича.

Процес кристалізації визначається кількістю первісних часток, а відповідно і зародків, яка залежить в свою чергу від вихідного пересичення у розбавленому розчині, яке виражається його коефіцієнтом

$$S = \frac{\alpha_{Mg^{2+}} \cdot \alpha_{OH^-}}{D \cdot P_{Mg(OH)_2}}$$

Коефіцієнт пересичення,  $S$ , прийнятий за узагальнюючий показник процесу кристалізації гідроксиду магнію, він збільшується з ростом лужності і ступеня розбавлення.

Найбільшого розміру кристали досягають при  $S < 20$ , які фільт-

раційні характеристики осадів /рис.3/

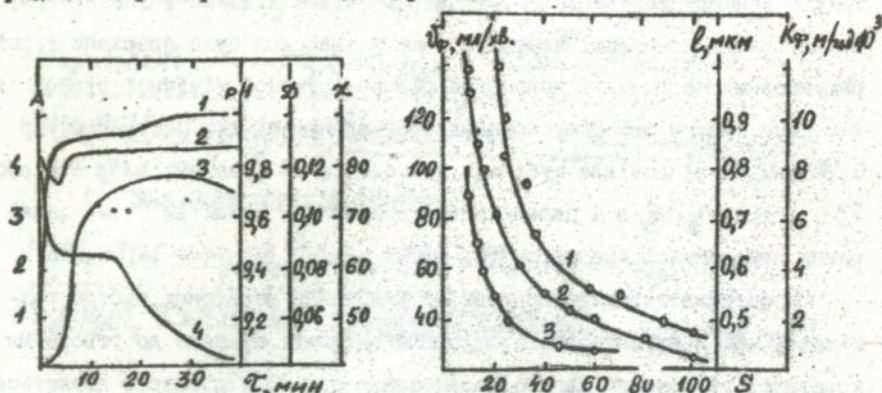


Рис.2 Зміна параметрів осадоутворення при розбавленні лужного розчину  $MgCl_2$ . Порядок розбавлення  $2M \rightarrow 0,5 M, MgCl_2$ .

$A - Mg^{2+}$  в осаді, % від початкової кількості /1/; 2-електропровідність  $\kappa$  /,  $\cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ; 3-оптична густина /Д/, 4-pH

Рис.3 Залежність властивостей осаду  $Mg(OH)_2$ : 1-розміру кристалів / $\ell$ /, 2-питома швидкість фільтрування, 3-коефіцієнту фільтрації / $K_f$ / від величини коефіцієнту вихідного пересичення / $S$ /

Одержані рівняння залежностей:  $\ell = \frac{60,3}{S^{1,25}}$ ;  $\nu = \frac{620}{S^{0,634}}$ ;  $K_f = \frac{0,18}{S^{1,4}}$

яні дають можливість прогнозувати властивості осадів гідроксиду магнію та проводити їх одержання в оптимальних умовах / $S = 10-40$ /.

Третя глава вміщує результати досліджень закономірностей сумісного лужного гідролізу та співосадження з магієм іонів заліза /III/, марганцю /II/, кальцію, кремнію та бору, вибір яких зумовлений вмістом таких елементів в сольових розчинах і мінералізованих розсолах морського типу, їх значним впливом на якість цільових сполук магнію, хімічними та гідролітичними властивостями їх іонів.

Особливістю поведінки заліза /III/ являється перехід його в розчин при pH 4-7 із осаджених при pH > 2 форм, що помітно при кон-

центраціях більше 1 моль/л  $MgCl_2$ . Методами титалізу, хроматографії, спектроскопії розчинів, розрахунковими методами встановлено утворення мономеру  $FeOH^{2+}$  внаслідок кислотно-основної взаємодії гідролізованих, переважно поліядерних форм макро- та мікрокомпонентів. Зв'язок  $Mg-OH-Fe$  в гетероядерних комплексах зберігається і при співосадженні заліза /III/ з гідроксополучками магнію при  $pH > 7$ .

При розбавленні лужних розчинів співосадження мікрокомпоненту проходить в основному на стадії зародкоутворення та росту первічних часток; процес відповідає закономірностям сорбції, в якій беруть участь  $FeOH^{2+}$ . Дані ДПР та ІІ-спектрів осадів свідчать про жорстко-обумовлену взаємодію гідроксильних груп і молекул води в структурі осаду з гідролізованими формами  $Mn$ , що при зростанні кристалів приводить до утворення взаємозаміщених комплексів-елементів структури. Крім зв'язку  $Fe-OH-Mg$  утвориться і  $Fe-OH-Fe$ , окислення останньої зводить до утворення та співосадження  $\alpha-FeOOH$ . Різні характери співосадження заліза /III/ на етапах осадоутворення  $Mg(OH)_2$  були підтверджені і аналізом залежностей  $\epsilon - pH$ ,  $K_d - pH$  /  $\epsilon$  та  $K_d$  - коефіцієнти розподілу заліза /III/ /. Для першого, основного етапу, співосадження характерний гомогенний розподіл  $Mn$  /  $D=73 \pm 0,5$  /, для кристалізації-гетерогенне /  $\lambda = 108 \pm 2$  /.

Розбавлення лужних розчинів хлориду магнію до 0,5 моль/л при  $pH$  9,5-9,8 та виділення 2-5 % магнію в осад його гідроксиду дозволяє знизити зміст заліза /II./ в розчині з  $4 \cdot 10^{-4}$  до  $7 \cdot 10^{-7}$  г-іон/л.

Марганець /II/ при сумістному з магнієм гідролізі переходить в осад при утворенні нерозчинних форм макрокомпоненту. Методом ДПР встановлено структурно-примусове комплексоутворення  $Mn$  в концентрованих розчинах  $MgCl_2$ . Їдина структура зв'язку зі структурами домінують зберігається і в спільних гідроксокомплексах марганцю /II/

та магнію, значення констант зверхтонкої структури /ЛГ/  $A=86$  е.

$g = 2,001$  близькі до таких для іонів кристалів в твердих розчинах.

При розбавленні лужних розчинів співосадження марганцю /II/ проходить в основному на стадії зародкоутворення гідроксиду магнію та частково при його кристалізації. По характеру розподілу та спектром ЕПР зроблено висновок про сорбцію різних форм  $Mn$  - полімерізованих або колоїдних, негативно заряджених / $z \approx -20$ / на певному етапі і у вигляді  $MnOH^+$  - на стадії кристалізації. Для співосадження характерна стабілізація двоцвалентної форми марганцю при гомогенному розподілі мікрокомпоненту з утворенням твердих розчинів, а також і при гетерогенному, з утворенням змішаних кристалів, наявність нижньої та верхньої концентраційної межі змішування для марганцю /II/. Ефективність вилучення марганцю /II/ з розчинів  $MgSO_4$  аналогічна, як і для заліза /III/.

Кальцій /у формі бікарбонату/ при сумістному гідролізі з магнієм не переходить в осад до  $pH < 9,5$  при конче граціях макрокомпоненту  $\geq 1$  моль/л, що зв'язано з утворенням поліядерних гідроксокомплексів осаднього. Так, вміст  $Ca^{2+}$ -іонів в розчинах хлориду магнію /при їх максимальній лужності без утворення осадів/ зростає з  $0,032$  мг-іон/л при  $C_{Mg^{2+}}=0,01$  моль /л до  $30,2$  мг-іон/л при  $C_{Mg^{2+}}=4,5$  моль/л. Розбавлення таких розчинів до  $0,5$  моль/л при  $pH 9,5-9,8$  приводить до повного осадження кальцію у вигляді його карбонату, втому числі і за рахунок взаємодії гідроксиду магнію та бікарбонату кальцію. Методами хімічного, термогравіметричного та рентгенофазового аналізів, ІІ-спектроскопії та електронної мікроскопії встановлено, що зміна складу первісних рентгеноаморфних осадів до їх кристалізації протікає в послідовності:  $[Ca(CO_3)(OH) \cdot nH_2O]_n \longrightarrow Ca(CO_3)_2(OH)_2 \cdot 1,5H_2O \longrightarrow CaCO_3$  (ватерит)  $\longrightarrow CaCO_3$  (кальцит).

Первісна, негативно заряджена структура осадку являється сорбцій-

но активною з відношення до більшості метал-іонів у розчині. На прикладі марганцю /II/ показано, що проходить хемосорбція гідролізованих форм мікрокомпоненту з утворенням змішаних карбонатних сполук. Спектри ЕПР показують наявність двох високосиметричних форм з різними значеннями констант ЗТС та  $g$ -факторів /  $A_1=57$  е,  $A_2=93$  е,  $g_1=2,02$ ,  $g_2=2,003$ /. Процес співосадження, протікаючий на стадії зародкоутворення карбонату кальцію, являєть ся гетерогенним / $\lambda =1,96 \pm 0,03$ /, що характерно для однорідних та змішаних сполук типу твердих розчинів з частковим ізоморфним заміщенням.

Кремній при сумістному гідролізі співосаджується у формі слабо полімеризованих тетраедрів  $SiO_4$  на початку утворення продуктів осадження магнію. Хімічний зв'язок утворюється внаслідок взаємного заміщення атомів кремнію та магнію в елементах загальної структури. Подібно цьому проходить і співосадження в лужних розчинах магнію / $\sim$  за 30хв./ з участю форм  $[Mg_4(OH)_6]^{2+}$  та  $[Si(OH)_6]^{2-}$ . Хімічну взаємодію підтверджує і значення коефіцієнту розподілу кремнію / $\lambda=117$ ,  $\lambda=7$ /.

Процеси співосадження при розбавленні подібні раніш встановленим, однак спостерігається значне збільшення етапу зародкоутворення, у тому числі і при зростанні вмісту  $Mg$  у вихідному розчині. Хімічна взаємодія гідролізованих форм магнію та кремнію проходить з постійною швидкістю, утворення спільних сполук в осаді по даним ІК-спектроскопії протікає при участі деполімеризованих силікатних груп та при взаємному заміщенні атомів в тетраедрах  $MgO_4$  і  $SiO_4$ . Утворення сполук, подібних твердим розчинам заміщення, по складу близьких до силікату магнію  $MgO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$  - характерна особливість такого співосадження.

Оптимальною концентрацією розбавленого розчину являється 0,5 моль/л  $MgCl_2$ , в таких умовах на стадії зародкоутворення забезпечено

повне співосадження мікрокомпоненту.

Бору до початку осадження магнію знаходиться в розчині співосадження протікає по хемосорбційному механізму. Встановлений значний вплив водневого зв'язку на процес сорбції бору та складу комплексів. ІІ у розчині на процес співосадження. Найбільш благоприятні умови для співосадження складаються в розчинах з концентрацією менш як 1 моль/л  $MgCl_2$ , коли мікрокомпонент знаходиться в основному у формі  $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ , чому сприяє і діапазон рН 9,0-10,0. Збільшення вмісту магнію в розчині приводить до зміни складу та протонодонорних властивостей осадів і утворення вищих, полімеризованих комплексів бору в основному пентаборатів, у розчині, що суттєво зменшує величину сорбції.

При розбавленні розчинів сумісно гідролізованих форм магнію та бору зберігаються особливості поетапного осадотворення та співосадження, характерні для кремнію. ІІ-спектри показують переважну наявність боратних комплексів з гібридними зв'язками,  $B_{(3)}-O-L(4)$ , на етапі зародкоутворення. В цілому проходить змішана сорбційна взаємодія, коли зародки реагують з тетраборатними комплексами при рН 9,5-9,8 включаючи їх в структуру за рахунок водневого зв'язку та подальшого утворення сполук, подібних боратам магнію. Блокування водневого зв'язку затримує процес зародкоутворення та кристалізації, при участі якого вони проходять. ІІ-спектри показують зниження частоти  $\nu(OH)$  для  $Mg(OH)_2$  /з 3698 до 3675  $cm^{-1}$ / із-за посилення взаємодії метал-кисень під впливом атомів бору. Температурні дані показують значне збільшення кількості OH-груп, координованих у внутрішній сфері боратних комплексів, спільних також і для магнію.

Співосадження при розбавленні забезпечує достатнє виділення бору з розчинів магнію /остаточний вміст складає  $2 \cdot 10^{-5}$  % мас./ при початковому вмісті до 4 г/л/ при умові осадження до 5 % магнію

у вигляді його гідроксиду.

У шостому розділі третьої глави розглянутий вплив хімічної природи співосаджених метал-іонів на особливості осадкоутворення і гідроксиду магнію при розбавленні. Встановлена зміна швидкості зародкоутворення, при якому і протікає в основному процес взаємодії та співосадження гідролізованих форм елементів. Обробка даних по зміні оптичної густини /змутнення розчину/ дозволила встановити уявні константи швидкості осадкоутворення на I-му етапі, значення яких задовільно корелюється з показниками перших констант гідролізу,  $pK_{r1}$ , для співосаджених метал-іонів у вигляді залежності  $K=0,67pK_{r1}$ .

Ряд зростання швидкостей зародкоутворення співпадає із зворотним рядом Ірвінга-Вільямса для 3d-металів, який характеризує збільшення стійкості гідроксокомплексів та їх кислотних властивостей з ростом числа 3d-електронів. Це може бути підтвердженням кислотно-основної взаємодії спільно гідролізованих та співосаджених метал-іонів утворення більш міцних гетероядерних гідроксокомплексів з віддаленими по гідролітичній властивостям від магнію метал-іонами. Різна і структура осаду гідроксиду магнію-крупнокристалічна, з температурою розкладу 440-460°C, в разі Cr /III/, Al, Fe /III/, Ti /IV/, та мікрокристалічна, з температурою розкладу 36°-37°C - в разі Mn /II/, Co /II/, Ni /II/, Zn, Cu /II/.

Четверта глава містить дані про оцінку практичних можливостей одержання високоочищених сполук магнію при використанні засобів направленої гідродізу магнію та осадження його гідроксиду.

Встановлені в роботі залежності фізико-хімічних та сорбційних властивостей гідроксиду магнію від умов його утворення, виявлені особливості гідролітичної поведінки дозволяють оцінити ефективність застосування такого колектору.

Практичне застосування встановлених закономірностей представлено в роботі прикладами вирішення чотирьох типів задач:

ЛНБ ім. В. Стефаніка  
АН України

1. Досягнення високого ступеня очистки розчинів солей магнію від домішkových сполук.

2. Осадження крупнокристалічного, стабільного по властивостям та структурі гідроксиду магнію з високою швидкістю фільтрації та промивання осадку.

3. Одержання високоочищених сполук магнію з морських розсолів та сольових розчинів.

4. Концентрування мікронькостей елементів із сольових розчинів простим та економічним засобом.

Очистка розчинів солей магнію від домішок. Проаналізована можливість очистки розчинів магнію від домішок з урахуванням їх здатності до гідролізу та співосадження з гідроксидом магнію при розбавленні лужних розчинів його хлориду. Встановлена застосованість засобу для глибокої очистки інших солей магнію при розбавленні їх лужних концентрованих розчинів до 0,5 моль/л. Так як сорбція при співосадженні зменшується в ряду від марганцю/II/ до заліза/III/, то якість очистки слід контролювати по останньому.

Для достатньо повного виділення кальцію та бору слід при проведенні лужної поліконденсації іонів магнію в його концентрованих розчинах застосовувати крім  $\text{NaOH}$  ще й  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; осадження магнію до 5% від його загальної кількості слід проводити розбавленням до 0,5 моль/л остаточної концентрації солі.

Осадження легкофільтуемого осадку гідроксиду магнію. Проведені дослідження показали, що найбільш благоприємна структура осадку формується при значеннях коефіцієнту пересичення  $S = 10-40$ . Найбільш придатним засобом регулювання величини пересичення являється передумовна лужна поліконденсація іонів магнію в розчинах його солей вмістом 1-4,5 моль/л і послідовне розбавлення таких лужних розчинів

до 0,5 моль/л, що дозволяє одержати нарощені кристали гідроксиду магнію з високою фільтруючою здатністю осаду  $K_{\text{ф}} = 2-6 \cdot 10^{-3}$  м/ч /при звичних засобах лужного осадження  $K_{\text{ф}} = 8 \cdot 10^{-9}$  м/ч/. Формування і нарощування крупнокристалічної структури осаду, як вже відомо, дозволяє забезпечити і високу сорбційну спорідненість його до домішкових сполук. Крім того, кристалічний осад в якості затравки /ретуру/ забезпечує формування подібної структури при лужному осадженні магнію з розчинів.

Запропоновані й інші засоби, які підходять для більш масштабного виробництва чистих сполук магнію з розсолів. По одному з них в якості осаджувача застосовується малоактивний гідроксид кальцію у вигляді заморожених гранул, що забезпечує збільшення швидкості фільтрації в 70-110 разів; для одержання належної чистоти гідроксиду магнію необхідно застосовувати заздалегідь очищенні розсоли та достатньо чистий лужний реагент.

Другим видом малоактивного лужного реагенту може бути оксид кальцію, одержаний в розроблених умовах розкладу карбонатної сировини. При цьому досягається прискорення фільтрації в 50-70 разів, осадження ведеться без передумовної очистки розсолів та реагенту з послідувочю переробкою гідроксиду магнію по схемі замкнутого амонійного циклу /див. далі/.

Одержання високочистих сполук магнію з сольових розчинів та морських розсолів. Застосування методу розбавлення дозволяє достатньо повно вилучити домішки з розчинів, солей магнію. Подальша їх переробка проводиться відповідно з кінцевою метою: для одержання кристалогідратів солей магнію проводиться їх випаровування та кристалізація відомими засобами; для одержання гідроксиду та карбонатів магнію проводиться осадження відповідними реагентами, заздалегідь очищеними додатком якісних солей магнію /рис. 4/.

Засоби рекомендовані та пройшли дослідно-промислову перевірку з наробкою та застосуванням дослідних партій реактивів.

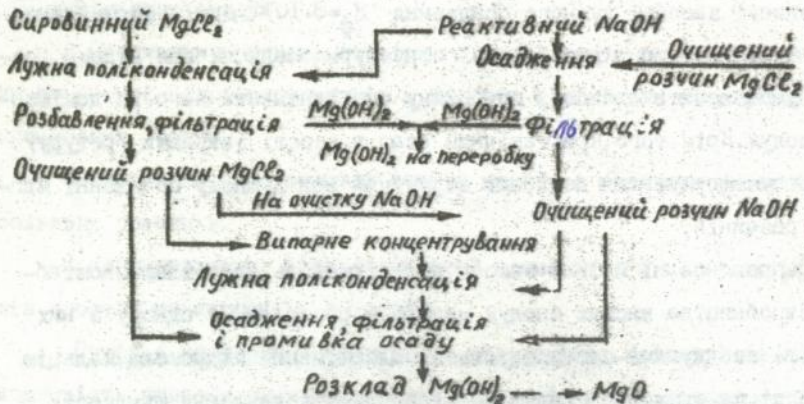


Рис.4Схема одержання високочистих сполук магнію.

Для переробки морських розсолів та деяких відходів виробництва /галургійних та хімічних/ більш раціональні засоби осадження забрудненого домішками гідроксиду магнію з послідовним розчиненням його в солях амонію/хлорид, сульфат, нітрат/ і відгонкою аміаку та осадженням ним чистого гідроксиду магнію, або ж карбонатів /у присутності вуглекислого газу/. Така замкнута по циклам, схема може бути комбінована з содовим виробництвом /вузол регенерації аміаку/. Випробування показали можливість реалізації такого засобу і одержання оксиду магнію високої чистоти /табл.1/.

Застосовно до розсолів морського типу, при допоміжному вилученні домішок методом розбавлення на коєкторі концентрується також і бор /до 30% мас.  $B_2O_3$ /.

Концентрування мікрокількостей елементів із сольових розчинів. При розбавленні лужних розчинів магнію на утвореному осаді концентрується катіонні та аніонні форми домішок, кількість гідроксиду магнію при цьому складає 0,1-0,3 г/л. Встановлено, що для морських роз-

солів та прісних вод, промислових стоків ступінь концентрування складає  $\approx 2 \cdot 10^4$  раз. Це дає підставу запропонувати розроблений засіб очистки розчинів солей магнію для концентрування мікроелементів в аналітичних цілях, для вилучення іонів металів та ряду неметалів при очистці прісних та стоківих вод, для глибокої очистки солей лужних та лужно-земельних металів.

Перспективним являється застосування засобу для групового концентрування мікроелементів з морських вод та розсолів, найбільш реальними з них являються бор та уран при їх достатньому вмісті та запасах у такому виді сировинного джерела. Оцінка сорбційної ємності запропонованого колектору показала його достатню ефективність  $\text{Сс} = 45,8$  мг урану/г  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $K_d = 0,89 \cdot 10^5$  мл/г /для гідроксиду титану в тих же умовах  $K_d = 0,66 \cdot 10^6$  мл/г/.

## В И С Н О В К И

1. Вивчення особливостей гідролізу та осадження гідроксиду магнію, поведінки при цьому домішкових сполук заліза/III/, марганцю/II/, кальцію, кремнію та бору дозволило встановити умови одержання легіофільних осадів та їх застосування для цілей концентрування домішок і очистки розчинів магнію.

2. Встановлені взаємозв'язок між умовами гідролізу іонів магнію і властивостями одержаних сполук, їх складом, що дозволяє регулювати протікання процесу, забезпечити одержання метастабільних розчинів, вміщуючих поліконденсовані іони магнію у вигляді їх гідроксокомплексів складу  $[\text{Mg}_n(\text{OH})_{2n-2}]^{2+}$ . Виведена кореляційна залежність складу метастабільних розчинів та утворених з них твердих фаз оксихлоридів магнію.

3. Показано, що основною, початковою "ланкою" при утворенні гетерофазних гідролізованих сполук магнію є його гідроксид лабільної форми /величина добутку розчинності  $2,56 \cdot 10^{-10}$  /, який приєднується до

"ядра" - гідроксокомплексу /оксихлориду/ магнію згідно з принципом Сіллена "ядро плюс ланка".

4. Встановлено, що розбавлення розчинів поліконденсованих лугом іонів магнію приводить до утворення гідроксиду, механізм формування якого та властивості відрізняються від таких при проясненні лугом осадженні. У вивчених умовах утворення гідроксиду магнію протікає по кінетичному режиму осадження, основними етапами якого є утворення зародків, ріст первісних часток та кристалізація.

5. Застосування методу розбавлення для вивчення кінетики осадку-утворення, складу і властивостей твердої фази дозволило встановити головне значення зародкоутворення, визначити його основні параметричні характеристики /форму та склад критичних комплексів, склад зародків, їх будову, розмір, поверхневу енергію/.

6. Запропонована модель формування кристалічної структури при участі функціональних груп первісних часток розміром 40-60 Å та гідроксокомплексів, переважно моноядерних магнію в розчинах за рахунок утворення водневих зв'язків у наростаючій структурі з характеристиками  $E_{H(1)} = 19,2$  і  $E_{H(2)} = 9,42$  кДж/моль. Показано, що величина порядку кристалізації /1,3/ відрізняється від такої для зародкоутворення /4,0/.

7. В якості узагальнюючого параметру процесу осадку-утворення запропонований коефіцієнт пересичення,  $S$ , в розбавленому розчині. Виведені рівняння залежності розмірів часток осаду гідроксиду магнію /довжина,  $l$ , мкм, швидкості фільтрації,  $U_{\phi}$ , мл/хв., коефіцієнту фільтрації,  $K_{\phi}$ , м/год/ від величини вихідного пересичення,  $S$ , ви-

гляду:  $l = \frac{60,3}{S^{1,25}}$ ,  $U_{\phi} = \frac{620}{S^{0,634}}$ ,  $K_{\phi} = \frac{0,13}{S^{1,4}}$ , що дає змогу

прогнозувати властивості осадів і проводити їх одержання в оптималь-

них умовах / S = 10-40/. Вивчена морфологія асток осаду в різних умовах його одержання, встановлена наявність двох різних модифікацій гідроксиду магнію - мілко-та крупнокристалічної, які характеризують-ся різними енергетичними показниками їх розкладу при нагріванні.

8. Вивчені процеси сумісного гідролізу та співосадження магнію і ряду неорганічних іонів / заліза /III/, марганцю /II/, кальцію, кремнію, бору/, встановлено вплив основних параметрів процесу /міст магнію та луку в розчині, часу/ на форми та розподіл домішкових сполук в рідкій та твердій фазах. Зроблено висновок, що утворення розчинних форм МК являється наслідком кислотно-основної взаємодії гідролізованих форм метал-іонів, структурно-примусового комплексоутворення при їх участі та слабкої полімеризації аніонних форм домішуваних сполук.

9. Розбавлення лужних розчинів солей магнію та МК приводить до їх співосадження, в основному з зародковими формами гідроксиду магнію, за рахунок сорбційної взаємодії при участі функціональних OH-груп та молекул води в структурі зародків і первісних часток з послідовним утворенням змішаних хімічних сполук, твердих розчинів та взаємно-вміщених елементів гідроксидної структури.

10. Встановлено вплив хімічної природи співосаджуваних метал-іонів на швидкість осадоутворення, в основному на стадії росту зародків, у вигляді кореляційної залежності уявної константи швидкості осадження /K/ гідроксиду магнію від величини першої константи гідролізу / $\rho_{r_1}^I$ / метал-іонів виду  $K=0,67 \rho_{r_1}^I$ .

11. Визначені оптимальні умови співосадження домішкових сполук з гідроксидом магнію при розбавленні лужних розчинів його солей, встановлена можливість допоміжного виділення МК на сорбенті у вигляді карбонату кальцію в кінетичних умовах формування його структури.

12. Запропоновані засоби глибокої очистки сольових розчинів магнію від більшості домішок, в яких сполучені ефективність і стабільність колектора, його високі фільтраційні характеристики, запропоновані засоби одержання чистих сполук магнію з розсолів морського типу. Розроблені засоби апробовані в виробничих умовах, одержані високочисті /більш 99,9 % мас./ сполуки магнію.

13. Зроблено висновок про можливість застосування розроблених засобів очистки сольових розчинів магнію для концентрування мікроелементів в аналітичних цілях, для їх вилучення з морських розсолів, при вилученні домішок з прісних та стокових вод, а також для глибокої очистки солей лужних та лужно-земельних металів.

Таблиця I

Основні показники якості  $MgO$ , одержаного розроб. лужними засобами очистки сольових розчинів, а осадження

Реагенти осадження	Вміст домішкового елемента $\cdot 10^4$ % мас												
	Fe	Al	Ti	Mn	Cu	Ni	Co	Cr	V	B	Ca	Si	Ce
$MgCl_2$ (техн.) + NaOH	1	3	2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	1	1	7
$MgSO_4$ (техн.) + $Na_2CO_3$	2	5	2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,3	0,4	0,4	10	5	1
Ропи Сивашу, + $Na_2CO_3$	1	3	2	1	4	0,6	1	1	1	1	4	8	7
Ропи Сивашу, амонійний, цикл ( $CaO$ , $(NH_4)_2SO_4$ , $NH_3(r) + CO_2(r)$ )	1	2	2	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	1	1	3	5

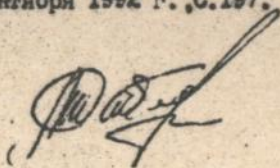
Основные результаты диссертации выложены в публикациях:

1. Андрианов А.М., Сычев М.И. Изучение условий получения чистых магнезиальных продуктов // Журн. прикл. химии. 1975, Т. 48, № 2, С. 2748-2750.
2. Андрианов А.М., Русин Н.Ф., Сычев М.И. К вопросу рационального использования ресурсов производственных комплексов на Сиваше // Тез. докладов Всесоюзной конференции "Экономические проблемы Мирового океана". Одесса. 13-15 сентября 1977 г., С. 176-177.
3. Сычев М.И., Андрианов А.М. Использование продуктов утилизации фосфогипса для осаждения из морских рассолов гидроксида магния и возможность переработки его на чистые магнезии по замкнутому циклу // Тез. докладов XI Всесоюзной научной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. Новочеркасск. 1978. Т. II, С. 142-144.
4. Сычев М.И., Андрианов А.М. Распределение примесных элементов в процессах взаимодействия гидроксида магния с солями аммония // Там же. С. 144.
5. Сычев М.И., Андрианов А.М. О взаимодействии гипсо-магнезиальной смеси с хлористым аммонием в растворе // Деп. г. ВИНТИ, № 3995-76 деп. от 16.11.76 г. 14 с.
6. Сычев М.И., Андрианов А.М., Русин Н.Ф. Вопросы комплексного использования фосфогипса и минеральных ресурсов Сиваша // Компл. использов. минер. сырья. 1979, № 7, С. 66-71.
7. Русов В.Д., Сычев М.И. Капиллярный метод подготовки препаратов из суспензий для электронной микроскопии // Тез. докладов Всесоюзного симпозиума "Применение новых электронно-микроскопических методов в технологии, кристаллографии и минералогии". Звенигород. 8-10 октября 1980 г., С. 168.
8. Сычев М.И., Андрианов А.М. Механизм и кинетика образования гидроксида магния, его свойства в условиях возникающих реагентов // Тез. док-

ладов XII Всесоюзной научно-технической конференции "Технология неорганических веществ и минеральных удобрений". Чимкент. 1981, Т. I. С. 609-611.

9. Сычев М. И., Андрианов А. М. О влиянии условий гидролиза ионов магния на свойства полученных осадков // Тез. докладов X Украинской республиканской конференции по неорганической химии. Симферополь. 8-10 сентября 1981 г., С. 286.
10. Сычев М. И., Андрианов А. М. Автор. свидет. 1074821 /СССР/ Способ получения гидроксида магния // Открытия. Изобретения. 1984. Бул. №7.
11. Андрианов А. М., Русин Н. Ф., Дейнека Г. Ф., Сычев М. И. Получение чистого карбоната кальция и концентрата P38 при комплексной переработке фосфогипса // Сб. Трудов НИИУИХ'а "Использование фосфогипса в народном хозяйстве". М. 1983. Вып. 243. С. 144-151.
12. Сычев М. И., Андрианов А. М. Исследование гидролитических процессов получения осадков гидроксида магния // Компл. использов. минер. сырья. 1986. №6. С. 66-70.
13. Сычев М. И., Андрианов А. М. Получение чистых соединений магния из рассолов морского типа // Тез. докладов Первого Северо-Кавказского регионального совещания по химическим реактивам. Махачкала. 19-23 сентября 1988 г., С. 214.
14. Сычев М. И., Матвейчук О. И., Андрианов А. М. Последнее магния и ряда микроэлементов при гидролизе в растворах типа морских рассолов // Тез. докладов XII Украинской республиканской конференции по неорганической химии. Симферополь. 2-5 октября 1989 г., Т. I. С. 1137.
15. Сычев М. И., Андрианов А. М., Матвейчук О. И. Композиционные коллекторы для выделения микроэлементов из минерализованных растворов // Там же. Т. II; С. 364.
16. Сычев М. И., Андрианов А. М. Автор. свидет. 1604739 /СССР/ Способ получения сульфата магния // Открытия. Изобретения. 1990. Бул. № 41.

17. Желтый Л. Л., Андрианов А. М., Сычев М. И. Использование солей аммония для получения магниевых продуктов // Деп. в ВНИИТИ. № 3770-В90 от 15.11.90. 32 с.
18. Сычев М. И., Андрианов А. М. Гидролитическое получение сорбентов для очистки и анализа вод // Тез. XIII Всесоюзного семинара "Химия и технология неорганических сорбентов". Минск, февраль 1991 г., С. 66.
19. Сычев М. И., Андрианов А. М. Получение оксида магния особой чистоты из его хлорида // Высокочистые вещества. 1992. № 2. С. 80-83.
20. Сычев М. И., Андрианов А. М. Получение высокочистого оксида магния и концентрата бора из рассолов Сиваша // Хим. пром-сть. 1992. № 4. С. 30-32.
21. Сычев М. И., Андрианов А. М. Извлечение неорганических микроэлементов из солевых растворов направленным гидролизом солей магния // Тез. докладов XIII Украинской конференции по неорганической химии. Ужгород. 21-25 сентября 1992 г., С. 197.



АВ 30.831

Годп. к печати 3.08.94г. Формат 60x84 1/16 .  
Объем С, Уч. изд. л. 1, 5п. л. Заказ № 697. Тираж 100 экз.  
Гортипография Слесского управления по печати, цех №3.  
Ленина 49.