

О.Н. Лабкович, науч. сотр;  
Л.В. Дихтиевская, ст.науч.сотр, канд. хим. наук;  
В.В. Шевчук, д-р хим. наук, чл.-корр. НАН.  
(ИОНХ НАН Беларуси, г. Минск)

## **ИССЛЕДОВАНИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ БИШОФИТА ОСОБОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОГИДРОЛИЗНЫХ ОКСИДА МАГНИЯ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ**

Бишофитовые растворы образуются в качестве побочных продуктов в процессе получения калийсодержащих удобрений. Они содержат хлорид магния в большом количестве, а также хлориды натрия и калия, сульфат магния, сульфат кальция, примеси железа и других тяжелых металлов. Бишофит широко используются в медицине, косметологии, пищевой промышленности и др, но для его использования в этих областях необходимым условием является химическая чистота.

В лабораторной практике и химической промышленности самым распространенным и простым методом очистки растворов от нежелательных примесей является перевод примесей в нерастворимую форму с отделением осадка от основного раствора. Таким способом очищают растворы от тяжелых металлов, железа и сульфат-иона [1,2]. Очистка от ионов натрия и калия, которые практически не образуют нерастворимых солей, представляет значительные трудности.

Предлагаемый нами метод получения бишофита особой степени чистоты заключается в переводе бишофита, предварительно очищенного от тяжелых металлов, железа и сульфат-иона, в нерастворимую форму (оксид магния) методом термогидролиза, отмывка из термогидролизного продукта ионов калия, натрия, кальция и синтез чистого бишофита из термогидролизного продукта и соляной кислоты.

Синтез бишофита из оксида магния и соляной кислоты, проводится в соответствии с химической реакцией:



Для того чтобы увеличить скорость и полноту реакции, необходимо использовать химически активный оксид магния высокой степени дисперсности. Получение такого продукта возможно методом термического гидролиза. Суть метода заключается в том, что раствор

бишофита сначала обезвоживают, а затем разлагают. Процесс разложения описывается реакцией:



Нагревание гидратов хлорида магния сопровождается гидролизом. Вначале, после частичного обезвоживания  $\text{MgCl}_2$  образуется  $\text{MgO} \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а затем в интервале температур 300-350 °С интенсивно протекает гидролиз с образованием соляной кислоты и гидроксидхлорида магния  $\text{MgOHCl}$ , последний разлагается при температуре выше 550 °С на  $\text{MgO}$  и хлористый водород. [3]

Так как нам необходимо получить высокодисперсный химический активный оксид магния, то процесс термогидролиза необходимо проводить в «мягких условиях» при температуре около 600 °С. При более высоких температурах получаемый продукт сплавляется, удельная поверхность значительно снижается и падает его химическая активность. Кроме того, при температуре около 600 °С разложение гидроксидхлорида магния протекает с максимальной скоростью.

Как видно из реакций (2), термогидролизный оксид магния может содержать примеси основной соли магния  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  в результате неполного гидролиза (при температуре ниже 550 °С и высоком давлении паров хлороводорода), что допускается, так как в конечном итоге приводит к образованию хлорида магния и бишофита.

Из уравнений реакций синтеза бишофита (1) видно, что для получения бишофита, содержащего 6 молекул воды, требуется ввести в реакционную смесь 5 молекул воды. С соляной кислотой с концентрацией  $C = 36$  мас. % вносится 7,2 молекул воды, что вполне достаточно для получения бишофита. Кроме того, термогидролизный продукт ( $\text{MgO} + \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ ) после отмывки водой от растворимых примесей и последующей фильтрации имеет влажность 30-40 %. Таким образом, дополнительного введения воды на проведение реакции не потребуется.

Реакция взаимодействия оксида магния с соляной кислотой экзотермична, поэтому может осуществляться без подвода тепла извне. Температура реакционной составляет 80-90 °С.

Расход соляной кислоты рассчитывается исходя из 100 %  $\text{MgO}$ . Стехиометрическое количество кислоты принимать не рекомендуется, так как ввиду летучести хлороводорода и экзотермичности реакции часть хлороводорода удалится из системы и полученный хлорид магния будет содержать некоторое количество непрореагировавшего оксида магния. Недостаток соляной кислоты также недопустим из-за неполной нейтрализации оксида магния кислотой с образованием

основной соли  $Mg(OH)Cl$ . Необходимо отметить, что основная соль частично растворяется в хлориде магния, образуя твердый раствор [3].

Из вышеизложенного следует, что для синтеза бишофита необходимо использовать 5-10 % избыток соляной кислоты от стехиометрии.

Таким образом, теоретически установлены условия синтеза бишофита особой степени чистоты из оксида магния и соляной кислоты: использование предварительно очищенного бишофитового рассола от ионов натрия, калия, кальция, тяжелых металлов, сульфат ионов; проведение термогидролиза рассола при температуре не выше  $600^{\circ}$ ; использование для синтеза бишофита химически чистой соляной кислоты; использование избытка кислоты (5-10 %).

Важным с технологической и экономической точки зрения является то, что для этого синтеза не требуется дополнительного введения воды и подвода тепла извне.

Таблица 1 - Химический анализ бишофитового щелока, продуктов термогидролиза и полученного бишофита

Содержание ионов в продукте, %						Содержание солей в продукте, %					
$Mg^{2+}$	$Na^{+}$	$K^{+}$	$Ca^{2+}$	$SO_4^{2-}$	$Cl^{-}$	$MgO$	$NaCl$	$KCl$	$CaSO_4$	$CaCl_2$	$MgCl_2$
Бишофитовый щелок, очищенный от тяжелых металлов, железа и сульфат-иона											
8,01	0,11	0,06	0,12	0,009	24,93	-	0,28	0,11	0,013	0,32	31,38
Термогидролизный продукт, полученный из очищенного бишофитового щелока											
57,20	0,79	0,41	0,86	0,064	3,05	94,87	2,01	0,78	0,09	2,31	-
Термогидролизный продукт, отмытый от водорастворимых солей при Ж: Т = 3 и выпаренный при $90^{\circ}C$											
60,12	0,06	0,03	0,021	0,05	0,12	99,69	0,15	0,06	0,07	-	-
Бишофит, полученный из отмытого от водорастворимых солей при Ж:Т = 3 с влажностью 35 % термогидролизного продукта и соляной кислоты											
11,95	0,012	0,006	0,004	0,010	34,88	-	0,03	0,012	0,014	-	46,81
Термогидролизный продукт, отмытый от водорастворимых солей при Ж:Т = 6 и выпаренный при $90^{\circ}C$											
60,21	0,040	0,02	-	-	0,08	99,84	0,10	0,04	-	-	-
Бишофит, полученный из отмытого от водорастворимых солей при Ж:Т = 6 с влажностью 35 % термогидролизного продукта и соляной кислоты											
11,96	0,008	0,004	-	-	34,91	-	0,02	0,008	-	-	46,85

В лабораторных условиях наработана партия оксида магния, полученная термогидролизом бишофитового щелока, очищенного от тяжелых металлов, железа, а также сульфат-ионов. Термогидролиз проводили в муфельной печи. Рассол бишофита предварительно обезвоживали ( $t$  не выше  $100^{\circ}C$ ) до состояния, при котором его

можно было нанести очень тонким слоем на высокопрочную тугоплавкую плитку (метлахскую). Затем при 600 °С в течение 60 минут выдерживали в муфельной печи для проведения процесса термогидролиза. Далее охлаждали полученный термогидролизный продукт и проводили отмывку от водорастворимых примесей (хлоридов калия, натрия, кальция). Промывку вели небольшими порциями горячей дистиллированной водой в несколько этапов до отрицательной реакции на хлор-ион, а также ионы натрия и калия. После отмывки термогидролизный продукт отфильтровывали, а затем обрабатывали соляной кислотой марки х.ч. Обработку вели в герметичном реакционном сосуде с магнитной мешалкой и термометром, куда вносили определенное количество термогидролизного оксида магния. Соляную кислоту в сосуд добавляли небольшими порциями с небольшой скоростью во избежание бурной реакции с выделением тепла и выноса хлороводорода.

Интенсивное взаимодействие компонентов приводит с течением времени к переходу смеси в прозрачную жидкость, что говорит о завершении реакции.

Далее полученный раствор бишофита подвергался выпарке при температуре 80-90 °С (учитывалось, что бишофит начинает плавиться в своей кристаллизационной воде при температуре около 105 °С [3]). Контроль процесса осуществлялся по плотности раствора  $\rho=1350$  кг/м<sup>3</sup>.

Охлаждение (кристаллизацию) бишофита проводили естественным путем (более длительно) или в кристаллизаторах до 40-45 °С, охлаждаемых водой.

С соблюдением указанных условий получен бишофит с содержанием ионов Mg – 11,96 %, Na – 0,008 %, K – 0,004 % (таблица 1). Состав полученного продукта соответствует СТП ТУ КОМП 2-448-11.

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность получения бишофита особой степени чистоты. В лабораторных условиях изучены и отработаны условия синтеза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Способ очистки водных растворов хлоридов металлов от сульфат-ионов: пат. 2334678 РФ, МПК С01В3/16, С01F11/46 / А. М. Митрохин, Е.П. Гордон, С.А. Сергеев, Н.И. Левченко, Н.С. Поддубный, В.Н. Фомина; заявитель Каустик, - № 2006131785/15; заявл. 04.09.06; опубл. 27.09.08.

2. Способ локальной реагентной очистки отработанных концентрированных растворов от ионов тяжелых металлов, марганца: пат. 2299866 РФ, МПК C02F9/04 / В.Р. Легошина, А.В. Степанов, В.П. Лебедев, С.И. Бушланова, Р.Р. Мухамеджанов: заявитель ОАО Элеконд. - № 2005104780/15; заявл. 21.02.05; опубл. 27.05.2007.

3. Фурман, А.А. Неорганические хлориды (химия и технология) / А.А. Фурман. М.: Химия, 1980. – 416 с.

УДК 678

Т.П. Говорун, доцент, к.ф.-м. наук

Е.А. Белоус, доцент, к.ф.-м. наук

Д.С. Лаврик, студент

Сумский государственный университет, г. Сумы, Украина

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

Современные полимеры и композиционные структуры на их основе широко используются в машиностроении в качестве материалов, превосходящих по некоторым своим характеристикам конструкционные стали и сплавы [1-3].

Целью работы является исследование и установление оптимальных технологических характеристик процесса механической активации политетрафторэтилена (ПТФЭ) методами математического моделирования и оптимизации [4, 5]. Исследования зависимости деформационных характеристик матрицы от параметров процесса активации выполняли методом ортогонального планирования эксперимента. С помощью двухфакторного регрессионного анализа были определены оптимальные уровни основных факторов и их взаимодействия. Функцией отклика (параметром оптимизации) была деформационная характеристика – относительное удлинение ( $\delta$ ).

Факторами технологического процесса активации ПТФЭ-матрицы выступали:  $x_1$  – число оборотов измельчителя (n, мин.<sup>-1</sup>);  $x_2$  – время активации ( $\tau$ , мин.). Для проведения моделирования была сформирована область факторного пространства, представленная в таблице 1.

Для моделирования двухфакторного эксперимента уравнение регрессии рассматривалось в виде:

$$y = b_0 x_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2, \quad (1)$$