

Л. Н. ШЕГРОВ, А. Г. РЯДЧЕНКО, Ф. П. ГОРБЕНКО

СОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ СОЛЕЙ МАГНИЯ ОТ КАЛЬЦИЯ

Чистые соединения магния, в частности окись магния, находят все большее применение в технологии ферритовых материалов и в производстве огнеупоров специального назначения. Для этих отраслей промышленности в ряде случаев чрезвычайно важно использовать окись магния с минимально возможным содержанием кальция.

Естественными видами сырья, наиболее применяемыми в технологической практике для производства магниевых соединений, являются магнезит и рапа. Однако это сырье в значительной степени загрязнено примесями кальция.

Существующие в настоящее время методы очистки солей магния от кальция с помощью сульфата натрия или многократного соосаждения кальция с магнием либо не обеспечивают получение чистой окиси магния, либо вследствие их громоздкости не являются достаточно технологичными. Поэтому в окиси магния, выпускаемой промышленностью химических реактивов, не лимитируется содержание кальция даже для продукта реактивных квалификаций «чистая» и «чистая для анализа».

Цель данной работы — изучение условий очистки солей магния от микропримеси кальция методом избирательной сорбции. Для более полного выяснения возможности применения данного способа в технологической практике опыты были проведены как в статических, так и в динамических условиях.

В качестве сорбента использовали окисленный березовый активированный уголь БАУ [1—6]; для его приготовления — отсеянную после измельчения фракцию — $2+0,6$ мм кипятили в 7%-ной соляной кислоте (периодически меняя ее) до полного обеззоливания. Затем уголь промывали бидистиллированной водой, а потом 0,1%-ным раствором аммиака до отсутствия в промывных водах хлор-иона. Обеззоленный уголь окисляли кипячением в концентрированной азотной кислоте в течение 4—5 час. Отмытый от азотной кислоты уголь использовали в исследованиях.

Экспериментальным материалом в работе служили соли магния реактивных квалификаций «ч» и «чда». Для получения данных, пригодных для промышленного использования, в исследовании применяли лишь концентрированные (одно- и двумолярные) растворы хлористого, сернистого и азотнокислого магния, рН которых колебался в пределах от 4 до 5. В процессе исследования содержание кальция в этих растворах определяли методом пламенной фотометрии [7], магния — трилометрическим методом [8].

Для изучения сорбции кальция и магния в статических условиях 25 г окисленного угля в NH_4 - или Н-форме (обработка угля соответственно NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ или HCl) помещали в коническую колбу

емкостью 250 мл и приливали 150 мл исследуемого раствора соли магния. Сорбент выдерживали в течение 0,2—8 часов, раствор отфильтровывали и определяли в нем содержание магния и кальция. Разность содержания кальция в исходном и выдержанном с сорбентом растворе являлась показателем эффективности очистки. За степень сорбции кальция и магния принимали отношение их сорбированных количеств к исходным.

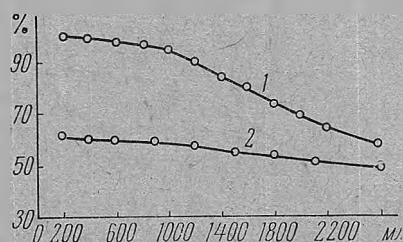


Рис. 1. Зависимость степени сорбции ионов кальция из растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ от количества пропущенного раствора:

1, 2 — степень сорбции ионов кальция из растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ соответственно.

Для регенерации (элюирования) уголь помещали в колонку и промывали его 7%-ной соляной кислотой. Конец регенерации определяли следующим образом. В одну колбу помещали 5—10 мл 7%-ной соляной кислоты, приливали 10—15 мл метанола, 2—3 мл щелочи, свободной от кальция, и 2—3 капли глиоксала. Это холостая проба. В другую колбу помещали 5—10 мл элюата и соответствующие количества остальных реагентов (контрольная проба). Одинаковая окраска холостой и контрольной проб служила свидетельством того, что кальций из угля элюирован [9]. Для удаления избытка соляной кислоты регенерированный и одновременно заряженный в H-форму уголь промывали водой.

Опыты по определению степени сорбции кальция из растворов солей магния в динамических условиях проводили при помощи вертикальной колонки с объемом сорбента, равным 1000 см³ (высота слоя 40 см). Скорость пропускания раствора через колонку составляла 50 мл/мин. После прохождения через слой сорбента каждые 200 мл раствора испытуемой соли отбирали на выходе из колонки пробу раствора, в которой определяли содержание кальция. По разности с исходной концентрацией кальция рассчитывали степень его сорбции.

Для оценки сорбционной способности угля через колонку было пропущено 2600 мл раствора азотнокислого кальция (исходная концентрация кальция 93 мг/л). На рис. 1 (кривая 1) приведена зависимость степени сорбции ионов кальция из растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ от количества прошедшего через колонку раствора. Результаты анализов показали, что в первых 200 мл полученного раствора концентрация кальция не превышала 1 мг/л. Степень сорбции кальция при этом составляла 99%. Отмечено, что степень сорбции кальция постепенно уменьшается до 95% (количество прошедшего раствора — 1000 мл), после чего скорость ее уменьшения начинает возрастать (рис. 1, кривая 1). По-видимому, это явление можно объяснить предположением о наличии на поверхности угля особо активных мест, после заполнения которых ионами кальция процесс сорбции замедляется.

После оценки сорбционной способности угля при его контакте с раствором нитрата кальция, через колонку с регенерированным углем пропустили 2600 мл одномолярного раствора нитрата магния, содержащего в исходной смеси 90 мг/л кальция. Согласно рис. 1 (кривая 2), степень сорбции углем кальция при этом понижается. Даже в первых порциях выходящего из колонки раствора концентрация кальция не была ниже 5,5 мг/л. Степень сорбции ионов кальция при этом не превышала 61%.

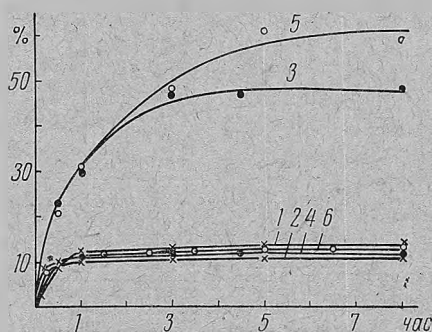


Рис. 2. Зависимость степени сорбции ионов Ca и Mg из 1 М раствора $Mg(NO_3)_2$ от вида раствора, применяемого для зарядки угля:

1, 3, 5 — кривые сорбции ионов Ca углем при использовании HCl, NH_4OH или $(NH_4)_2CO_3$ соответственно;
2, 4, 6 — кривые сорбции ионов Mg углем при использовании HCl, NH_4OH или $(NH_4)_2CO_3$ соответственно.

Уменьшение степени сорбции ионов кальция в данном случае следует объяснить возможностью сорбции углем наряду с ионами кальция и ионов магния, находящихся в растворе нитрата магния в значительно большем количестве ($Ca : Mg = 1 : 280$). Поэтому во всех последующих опытах наряду с определением степени сорбции ионов кальция, рассчитывали также величину степени сорбции углем ионов магния.

Результаты нескольких поисковых опытов показали, что очистка раствора азотнокислого магния от кальция идет более полно, если применять уголь, заряженный не в H-форму, а в NH_4 -форму.

Для количественной проверки этого явления были поставлены 3 серии опытов в статических условиях, единственным отличием которых друг от друга было то, что в первой серии использовали уголь, заряженный 7%-ной соляной кислотой в H-форму, во второй — уголь, заряженный 10%-ным раствором водного аммиака в NH_4 -форму, и в третьей — уголь, заряженный 10%-ным раствором карбоната аммония в NH_4 -форму. Во всех этих опытах применяли один и тот же одномолярный раствор азотнокислого магния с содержанием в нем 14,6 мг/л кальция ($Ca : Mg = 1 : 1730$).

Оказалось, что уголь, заряженный в H-форму, обладает в четыре раза меньшей сорбционной способностью по кальцию, чем уголь, заряженный в NH_4 -форму (кривые 1, 3 и 5, рис. 2). Степень сорбции кальция на угле, заряженном в NH_4 -форму гидроокисью аммония или карбонатом аммония, примерно одна и та же. Однако при работе более удобно использовать карбонат аммония, чем его гидроокись.

Подтвердилось также, что окисленный уголь сорбирует не только кальций, но и магний. Так, согласно рис. 2, степень сорбции магния составляет 10—13% и практически не зависит от того, в Н- или NH_4 -форму заряжен уголь (кривые 2, 4 и 6). На рис. 3 изображены результаты изучения влияния концентрации исследуемых растворов азотнокислого магния на степень сорбции кальция. Уголь при этом был заряжен в NH_4 -форму при помощи 10%-ного раствора карбоната аммония.

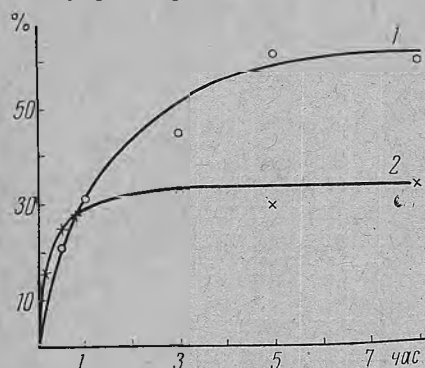


Рис. 3. Степень сорбции кальция из растворов азотнокислого магния:
1 — одномолярного; 2 — двухмолярного.

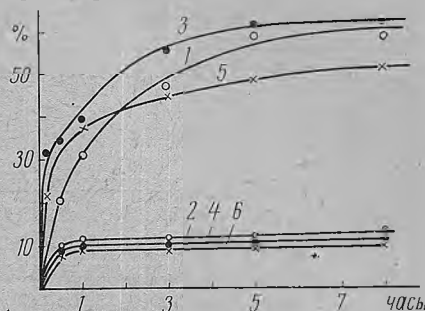


Рис. 4. Степень сорбции ионов Са и Mg на угле, заряженном в NH_4 -форму:

1, 3, 5 — кривые сорбции ионов Са из одномолярных растворов $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 и MgSO_4 соответственно; 2, 4, 6 — кривые сорбции ионов Mg из одномолярных растворов $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 и MgSO_4 соответственно.

Как видно из приведенных результатов (рис. 3), степень сорбции кальция из одномолярных растворов азотнокислого магния при времени контактирования раствора с углем в течение 5 час. почти в 2 раза превышает величину степени сорбции кальция из двухмолярных растворов азотнокислого магния. Данные химического анализа свидетельствуют о том, что при этом абсолютное количество магния, поглощенное сорбентом из двухмолярного раствора, в 2 раза превышает количество магния, сорбированного из одномолярного раствора.

На рис. 4 приведены результаты определения степени сорбции кальция и магния из одномолярных растворов различных солей магния. Оказалось, что сорбция кальция из раствора хлористого магния проходит несколько более эффективно, чем из растворов сернокислого и азотнокислого магния. Степень же сорбции магния, согласно рис. 4, мало зависит от вида соли магния, составляя 9—13%.

Окисленный активированный уголь БАУ обладает большей селективной способностью к кальцию, находящемуся в растворе хлористого магния. Так, степень сорбции ионов кальция из раствора хлористого магния при исходном содержании кальция 4,7 мг/л ($\text{Ca} : \text{Mg} = 1 : 5000$) составляла после 5 час. контактирования раствора с углем около 60% (рис. 4). Величины же степеней сорбции ионов кальция из азотнокислого и сернокислого магния, содержащих в исходных растворах значительно большие количества кальция — 14,5 мг/л ($\text{Ca} : \text{Mg} = 1 : 1740$) и 34,1 мг/л ($\text{Ca} : \text{Mg} = 1 : 760$), были равны 48 и 58% соответственно.

Экспериментально также установлено, что сорбционная способность угля остается практически постоянной при изменении рН растворов магниевых солей в интервале 4—8.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о реальной возможности очистки концентрированных растворов солей магния от

микроколичеств кальция с использованием селективного сорбента — окисленного активированного угля БАУ. Сорбция микроколичеств кальция происходит более полно в том случае, если уголь заряжен в NH_4 -форму. Наиболее эффективно проходит сорбция микроколичеств кальция из раствора хлористого магния.

Доступность сорбента, несложность его обработки, простота оформления процессов сорбции и регенерации угля позволяют рекомендовать предложенный способ в качестве перспективного технологического метода очистки соединений магния от микроколичеств кальция для его использования в промышленности химических реактивов.

Выводы

1. Изучены условия сорбции микроколичеств кальция из концентрированных растворов солей магния с помощью окисленного активированного угля БАУ. Установлено, что при селективной очистке хлористого магния от микроколичеств кальция ($\text{Ca} : \text{Mg} = 1 : 5000$) степень сорбции кальция составляет не менее 60%.

2. Предложено использовать данный метод тонкой очистки солей магния от кальция в промышленности химических реактивов.

Литература

- [1] Д. Н. Стражеско, И. А. Тарковская, Л. Л. Червяцова. ЖНХ, 3, 109 (1958).
[2] Д. Н. Стражеско, И. А. Тарковская. Сб.: Получение, структура и свойства сорбентов. М., 1959, 61. [3] И. А. Кузин, Т. Г. Плаченко, В. П. Таушканов. Сб.: Получение, структура и свойства сорбентов. М., 1959, 86. [4] Н. А. Шилов, Е. Г. Шатуновская, К. В. Чмутов. J. Phys. Chem., A, 149, 211 (1930). [5] А. Н. Фрумкина. Усп. хим., 18, 9 (1949). [6] И. А. Тарковская. Укр. хим. ж., 29, 491 (1963). [7] S. Yokosuka, M. Tanaka, H. Morikawa. Japan Analyst, 4, 437 (1955). [8] Пришибил. Комплексоны в химическом анализе. М., 1960. [9] F. Umland, K. Meckenstock. J. Analyt. Chem., 176, 96 (1960).