

дов обеспечивается в соответствии с размером их ионного радиуса, что согласуется с данными ряда исследователей.

Это необходимо учитывать, разрабатывая составы стекол для оптического волокна и режимы получения опто-волоконных изделий.

*Исследования выполнены при поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках задания 1.4 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия» под программы «Химические технологии, процессы и реагенты» на 2021-2025 гг.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Евсропьев, К. К. Диффузионные процессы в стекле / К. К. Евсропьев. Л.: Из-во литер. По строительству. – 1970. – 168 с.
2. Татаринцев, Б. В. Диффузия на границе между сердцевиной и оболочкой при вытягивании стекловолокна / Б. В. Татаринцев // Физика и химия стекла. – 1984. – Т. 10. – № 4. – с. 461 – 467.
3. Жабрев, В. А. Взаимодиффузия силикатных расплавов, содержащих три катиона ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ) / В. А. Жабрев, А. И. Исаков // Физика и химия стекла. – 1986. – Т. 12. – №2. – с. 188 – 193.
4. Свиридов, С. И. / Диффузия одно- и двухзарядных катионов в натриевооловосиликатных стеклах в интервале 500 – 800 °С / С.И. Свиридов, В. А. Жабрев // Физика и химия стекла. – 1985. – Т. 11. – №5. – с. 524 – 529.

УДК 66.094.941

А. И. Сумич, вед. науч. сотр., канд. техн. наук;  
В. В. Шевчук, зав. лабораторией, д-р хим. наук;  
Н. Д. Медведева, науч. сотр.; К. В. Сак, мл. науч. сотр.;  
О. Н. Лабкович, науч. сотр.  
(ГНУ ИОНХ НАН Беларуси, г. Минск)

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ХЛОРМАГНИЕВОГО РАССОЛА В ПРОИЗВОДСТВЕ БИШОФИТА

Одной из областей применения шестиводного хлорида магния (бишофита) является использование его в медицине. Требования к чистоте  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в таком случае достаточно жесткие, и, в частности, включают ограничения на содержание в нем тяжелых металлов (железа, марганца, никеля и др.).

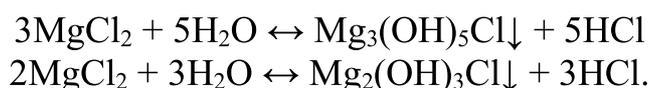
Основными источниками хлорида магния являются карналлит-бишофитные породы (содержание бишофита 36–58 мас.%), а также отдельные мономинеральные месторождения бишофита, содержащие до 93–96 мас.% основного вещества. Хлормagneиевые рассолы также

могут образовываться в виде побочных продуктов при переработке полиминеральных калийных руд.

Во всех случаях образующийся  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , как правило, загрязнен катионами Fe, Mn, Ni и других тяжелых металлов, что обуславливает необходимость его дополнительной очистки при использовании в медицине.

В литературе [1–3] все имеющиеся методы очистки бишофита можно объединить в две основные группы: адсорбционные, связанные с очисткой путем сорбции тяжелых металлов, и методы, основанные на осаждении ионов тяжелых металлов щелочными реагентами. В соответствии с [3] адсорбционные методы не позволяют достичь глубокого удаления тяжелых металлов (степень очистки не превышает 50%). С помощью методов осаждения щелочными реагентами удастся достичь более полной очистки бишофита (степень очистки может достигать 90–100%).

Согласно имеющимся данным [3], данный процесс осуществляется при  $\text{pH}=8\text{--}11$ . Однако при таких условиях, как отмечено в [4], происходит гидролиз хлорида магния в соответствии с уравнениями:



Это обуславливает увеличение потерь хлорида магния и, следовательно, снижение выхода готового продукта.

В связи с этим целью работы явилось исследование условий удаления ионов тяжелых металлов из хлормagneйевых рассолов при использовании различных методов очистки.

Для очистки готовили модельные рассолы, насыщенные по хлориду магния, с содержанием  $\text{MgCl}_2$ , равным  $\sim 35$  мас.%, и различной концентрацией  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . В качестве исходных солей железа использовали сульфат железа (III) (модельный рассол 1) и хлорид железа (III) (модельный рассол 2) марки х.ч. Источником ионов марганца и никеля служили сульфаты данных металлов марки х.ч.

Очистку от ионов тяжелых металлов проводили в квазиравновесных условиях. Для этого к рассолу добавляли заданное количество щелочного реагента или адсорбционного материала и непрерывно перемешивали (120 мин–1) при заданной температуре в течение 1 суток. После этого полученные суспензии фильтровали.

В фильтрате определяли остаточную концентрацию ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  методом атомной абсорбционной спектроскопии на спектрометре ContrAA 300 (Германия). Испарение и атомизацию осуществляли в пламени ацетилен/воздух. Измерение проводили при

длине волны 248,3; 232,0 и 279,8 нм для катионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , соответственно. Степень удаления ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  (С) при очистке рассчитывали по формуле:

$$C = [(C_0 - C_1)/C_0] 100, \%,$$

где  $C_0$  – концентрация ионов в исходном рассоле (до очистки), мг/л,  $C_1$  – концентрация ионов в рассоле после очистки, мг/л.

В качестве щелочных реагентов использовали 25%-ю суспензию  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (х.ч.) и оксид магния (х.ч.). Количество добавляемого щелочного реагента определялось конечным значением рН системы, которое не превышало 6,0–6,5, когда в соответствии с [4] происходит гидролиз  $\text{MgCl}_2$  с образованием  $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

В качестве адсорбционных материалов использовали фильтровальный материал марки ОДМ-2Ф (ООО «Торговый дом ОКПУР», Россия), природный кальцит производства ООО «Алсис» (Россия) и сухое натриевое жидкое стекло производства ОАО «Домановский производственно-торговый комбинат» (Беларусь). Варьируемыми параметрами явились температура, концентрация катионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , а также природа соли железа (III).

Установлено, что при добавлении сорбционного материала на основе кремнегеля ОДМ-2Ф к исходному насыщенному раствору  $\text{MgCl}_2$  в количестве 1,0–5,0 г/100г раствора, концентрация катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  не изменяется, а концентрация  $\text{Ni}^{2+}$  снижается лишь на 20% (с 3,0 до 2,4 мг/л). Природный кальцит также обладает невысокой сорбционной активностью по отношению к данным катионам. Степень удаления  $\text{Ni}^{2+}$  составляет 15–17% (остаточная концентрация 2,49–2,55 мг/л), а  $\text{Fe}^{3+}$  – 25–30% (остаточная концентрация 20,23–21,67 мг/л). Удаления катионов  $\text{Mn}^{2+}$  не происходит.

При добавлении к очищаемому рассолу сухого натриевого жидкого стекла в количестве 1,0–7,0 г/100 г раствора концентрация ионов тяжелых металлов закономерно снижается с 28,9, 17,4 и 3,0 мг/л до 4,4, 12,0 и 1,5 мг/л для  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , соответственно. При этом степень удаления данных ионов повышается до 84–85, 25–26 и 53–54% для  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , соответственно. Водородный показатель рН очищаемого раствора независимо от расхода остается неизменным на уровне 5,3–5,4, что свидетельствует о том, что растворения и гидролиза сухого натриевого жидкого стекла не происходит.

В соответствии с результатами рентгенофазового анализа сухое натриевое жидкое стекло состоит преимущественно из плохо окристаллизованного безводного дисиликата натрия  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , который практически не растворим в воде и имеет двумерную слоистую структуру с подвижными и, следовательно, способными к замещению межслоевыми катионами  $\text{Na}^+$ .

Исходя из этого следует полагать, что удаление сухим натриевым жидким стеклом катионов натрия происходит в результате ионного обмена межслоевых  $\text{Na}^+$  на катионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . При этом увеличение степени удаления ионов в ряду  $\text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$  обусловлено снижением ионного радиуса (нм) данных катионов в ряду  $0,091 (\text{Mn}^{2+}) > 0,074 (\text{Ni}^{2+}) > 0,067 (\text{Fe}^{3+})$  [5].

Очистка рассола, загрязненного хлоридом или сульфатом железа (III) протекает по-разному. Установлено, что с увеличением степени очистки хлормagneйного рассола от железа (III) увеличивается и степень очистки от марганца и никеля, что обусловлено сорбцией данных катионов активными продуктами гидролиза  $\text{Fe}^{3+}$ .

Показано, что удаление катионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  из рассола, содержащего  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , происходит в результате их сорбции основными сульфатами железа (III), образующимися при гидролизе сульфата железа (III), на поверхности активного осадка в результате образования комплексов типа  $\equiv\text{FeOHMeSO}_4$  (где Me – металл). При этом высокая степень очистки от катионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  (около 70–100%) достигается при  $\text{pH}=5,9\text{--}6,0$  и температуре  $20\text{--}22^\circ\text{C}$ , что обусловлено высокой скоростью и степенью гидролиза  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  вследствие высокой координирующей способности сульфат-анионов.

Отмечено, что очистка хлормagneйного щелока, содержащего  $\text{FeCl}_3$ , от ионов тяжелых металлов происходит при более жестких условиях гидролиза катионов  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{pH}=6,36\text{--}6,44$  и температуре  $80^\circ\text{C}$ ), обеспечивающих гидролиз устойчивых хлоридных комплексов железа (III) различного состава, в частности,  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{FeCl}_5^{2-}$ ,  $\text{FeCl}_6^{3-}$ ,  $(\text{Fe}_2\text{Cl}_2)^{4+}$ , и хлорида магния с образованием сорбционно-емких основных оксидов магния и оксигидроксидов железа (III).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Способ очистки бишофита: пат. 2442593С2 Россия, А61К 33/14, С01F 5/00, С22В 1/00 / В. И. Петров, А. А. Спасов, А. А. Озеров, Б. Б. Сысуев; заявитель В. И. Петров, А. А. Спасов, А. А. Озеров, Б.Б. Сысуев. – № 2007140096/15; заявл. 29.10.2007; опубл. 10.05.2009. Бюл. №5.

2. Способ комплексной очистки водных растворов хлоридов металлов от примесей железа и сульфат-ионов: пат. 2373140 Россия, С01В 9/02, С01F 5/30, С01D 3/16, С01F 11/24 / Е. П. Гордон, Н.И. Левченко, А. М. Митрохин, И. С. Поддубный, В. Н. Фомина; заявитель ОАО «Каустик». – № 2008116940/15; заявл. 28.04.2008; опубл. 20.11.2009. Бюл. №32.

3. Озеров А. А., Сысуев Б. Б., Солодунова Г. Н., Мерешкова Н. Ю. Эффективная технология очистки бишофита методом ад-

сорбции на магнезия оксиде // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – №7-1. – С. 83–85.

4. С. Mazuranic, Н. Bilinski, В. Matkovic. Reaction products in the system  $MgCl_2-NaOH-H_2O$  / Journal of the American Ceramic Society. – 1982. – Vol. 65, No. 10. Pp. 523–526.

5. Бокий Г.Б. Кристаллохимия / Г.В.Бокий. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Наука. – 1971. – 400 с.

УДК 661.635; 532.135

Л. С. Ещенко, проф., д-р техн. наук;  
О. В. Понятовский, асп.; Н. Н. Веремейчик, маг.;  
Т. В. Камлюк, науч. сотр. центра ФХМИ (БГТУ, г. Минск);  
Е. В. Коробко, проф., д-р техн. наук; И. М. Харламова, науч. сотр.  
(ИТМО НАН Беларуси, г. Минск)

### **ПОЛУЧЕНИЕ ТРИДИМИТОПОДОБНОГО ОРТОФОСФАТА ЖЕЛЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ**

Благодаря своим физико-химическим свойствам ортофосфат железа (III) находит широкое применение во многих областях [1]. Одним из перспективных направлений является использование ортофосфата железа в качестве наполнителя электрореологических суспензий (ЭРС), чувствительность которого в электрическом поле зависит как от фазового состава  $FePO_4$ , так и его дисперсности. Так, показано [2], что электрореологическая активность характерна для тридимитоподобного  $FePO_4$ , который образуется при термообработке гидратированного ортофосфата железа. Исследования по получению фосфата железа как наполнителя ЭРС в литературе практически отсутствуют.

Целью данной работы явилось изучение влияния условий получения гидратированного ортофосфата железа и его термообработки на образование и формирование тридимитоподобной фазы  $FePO_4$  и исследование его электрореологических свойств.

Получение кристаллического  $FePO_4 \cdot 2H_2O$  осуществляли как гидротермальной обработкой аморфного ортофосфата железа, полученного в результате химического осаждения в системах  $FeCl_3 - H_3PO_4 - NaOH - H_2O$  и  $Fe(NO_3)_3 - H_3PO_4 - NH_3 - H_2O$ , так и гидротермальной кристаллизацией из раствора, полученного растворением  $Fe(OH)_3$  в  $H_3PO_4$ . Продолжительность гидротермальной обработки составляла 1–4 суток при температуре 95–100, 180 °С. После этого осадки отделяли от жидкой фазы, промывали  $H_2O$  до отрицательной реакции на хлорид-, нитрат- и фосфат-ионы и сушили при температуре 70–80 °С до постоянной массы. Для получения безводного ортофосфата