

О.М. Дуда<sup>1</sup>, І.Ю. Костів<sup>2</sup>

## Взаємодія водної суспензії декарбонізованого доломіту з розчином сульфатної кислоти та діоксидом карбону

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника, м. Івано-Франківськ,  
<sup>2</sup>Державне підприємство «Науково-дослідний інститут галургії», м. Калуш

Вивчено взаємодію водної суспензії кальцинованого за різної температури і тривалості природного доломіту та розчинів сульфатної кислоти, а також карбон діоксиду. Визначено умови одержання активної магnezії із вмістом баластного кальцій карбонату та сульфату, в які зв'язано розчинні сполуки кальцію пропусканням через суспензію карбон діоксиду чи нейтралізацією розчином сульфатної кислоти. Термічно активований доломіт, що містить активний магній оксид та різні форми інертного матеріалу, можуть бути використані для одержання магnezіальних в'язучих.

**Ключові слова:** декарбонізований доломіт, магnezіальні в'язучі, магnezії, сульфатна кислота, кальцій хлорид, карбон діоксид.

*Стаття поступила до редакції 07.06.2015; прийнята до друку 15.12.2015.*

### Вступ

З метою одержання активних форм магnezії на основі природних доломітів для виробництва магnezіальних в'язучих, а також важких магnezії для виробництва периклазу та вогнетривів проведено дослідження взаємодії декарбонізованого доломіту з різними реагентами, що переводять розчинні сполуки кальцію у нерозчинні сполуки. Такі компоненти відіграють роль наповнювачів або баластів у складі одержаних на основі доломіту магnezіальних цементів.

Вивчено взаємодію декарбонізованого доломіту з розчинами сульфатної кислоти, а також карбон діоксиду та проведено аналіз одержаних продуктів з метою встановлення можливості застосування цих матеріалів для виробництва магnezіальних в'язучих.

Мета та завдання дослідження полягає в одержанні активних форм магnezії на основі декарбонізованого доломіту та зменшення впливу розчинних сполук кальцію, які утворюються під час термічної декарбонізації природного доломіту і переходять в розчинну форму та перешкоджають подальшому застосуванню доломіту для виробництва магnezіальних в'язучих чи вогнетривів.

Оскільки утворені продукти є, в основному, магній оксид та кальцій сульфат або карбонат, то в

процесі їх обробки можливо отримати суміш, яка є активною магnezією, придатною для виробництва магnezіальних в'язучих, що містить інертний наповнювач у вигляді гіпсу або кальцій карбонату.

### I. Теоретична частина

Найважливішими сполуками магнію, які використовують у різних галузях промисловості, є: магній хлорид і магnezії – магній оксид і основний магній карбонат, а також магній сульфат та деякі інші солі. В природі магній карбонати зустрічаються, в основному, у вигляді магnezиту  $MgCO_3$  і доломіту  $CaMg(CO_3)_2$ .

В системі  $MgO \cdot MgCl_2 \cdot H_2O$  в інтервалі 273 – 383 К і за концентрації  $MgCl_2$  менше 45 %, утворюються кристалогідрати магній оксихлориду  $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$  і  $MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 2H_2O$ , які викристалізуються за температури менше 373К і  $MgCl_2 \cdot 9Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$  і  $MgCl_2 \cdot 2Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ , які викристалізуються за температури вище 373К.

Магній оксид  $MgO$  зустрічається в природі в вільному стані у вигляді мінералу периклазу. Штучний – порошок густиною 3,65 – 3,9 г/см<sup>3</sup>; плавиться за температури 3073 К. Одержаний за невисоких температур – легко розчиняється у кислотах, утворюючи солі, взаємодіє з водою за

підвищеної температури, утворюючи гідроксид. При сильному прожарюванні стає дуже твердий і набуває кислото- і водостійкості. Рекристалізація магній оксиду починається за 773 К і за 1473 – 1873 К утворюються крупні кристали периклазу. Тому активність магній оксиду зменшується з підвищенням температури прожарювання до 1873 К. Активність матеріалу, одержаного за температури вище 1873 К, знову дещо збільшується [1].

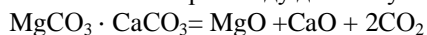
Магній гідроксид зустрічається у природі у вигляді мінералів бруситу і немаліту. Штучно утворюється під час дії лугів на розчини солей магнію у вигляді об'ємистого білого осаду, величина рН осадження 10,5; густина осадженого гідроксиду 2,36 – 2,4 г/см<sup>3</sup>. Він легко поглинає з повітря карбон діоксид. За температури 293 К насичений водний розчин містить 0,019 г/дм<sup>3</sup>, а 373 К - 0,04 г/дм<sup>3</sup> магній гідроксиду. Тиск водяної пари над магній гідроксидом за температури 573 К становить 10 мм вод. ст. Вище 773 К Mg(OH)<sub>2</sub> втрачає воду і переходить у MgO. [2]

Магній карбонат MgCO<sub>3</sub> зустрічається у природі в вільному стані у вигляді магнезиту, а також три- і п'ятиводних кристалогідратів. Густина магнезиту 3,0 – 3,12 г/см<sup>3</sup>. Тиск дисоціації: MgCO<sub>3</sub> = MgO + CO<sub>2</sub> - 28,1 ккал/моль становить 1 ат за температури 923 К. За температури 298 К і тиску CO<sub>2</sub> 0,0001 ат розчинність MgCO<sub>3</sub> в воді ~ 0,5 мг/дм<sup>3</sup>, 0,968 ат – 22 мг/дм<sup>3</sup>, а 15 ат – 55 мг/дм<sup>3</sup>. З підвищенням температури розчинність MgCO<sub>3</sub> зменшується. MgCO<sub>3</sub> виділяється з водних розчинів тільки, якщо в них є великий надлишок карбон діоксиду, в протилежному випадку виділяються основні солі, які утворюються і під час кип'ятіння водного розчину MgCO<sub>3</sub> і під час взаємодії розчинів солей магнію з карбонатами лужних металів. Основні солі перетворюються у нейтральний карбонат під час нагрівання з концентрованими розчинами гідрокарбонатів. [3]

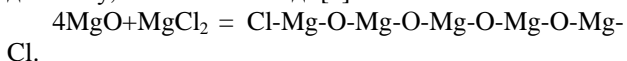
Доломіт починає розкладатися за температури 998 К, при цьому спочатку розкладається магній карбонат, потім кальцій карбонат:



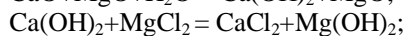
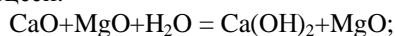
Загальна схема розкладу доломіту:



Цемент Сореля, який утворюється в результаті тужавіння магнезійного в'язучого на основі доломіту, має такий склад: [5]

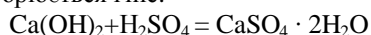


Крім того у водній суспензії протікають такі процеси:

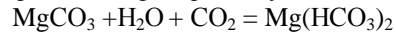


Добавляння сульфатної кислоти до суспензії призводить до переведення кальцій гідроксиду і кальцій хлориду в нерозчинну форму.

В результаті взаємодії із сульфатною кислотою утворюється гіпс:



При насиченні карбон діоксидом водної суспензії магній карбонату останній розчиняється з утворенням гідрокарбонату



Під час взаємодії MgCO<sub>3</sub> з карбонатами лужних металів утворюються малорозчинні подвійні солі, наприклад, K<sub>2</sub>[Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] · 4H<sub>2</sub>O, KH[Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] · 4H<sub>2</sub>O, доломіт Ca[Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

При взаємодії в розчині екімолекулярних кількостей магній хлориду і калій карбонату чи гідрокарбонату нижче 193 К, а також за тривалого нагрівання розчину Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> до 373 К утворюється метастабільна тверда фаза MgCO<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O, стійка за 313 К і яка перетворюється за 333-353 К на аморфний основний карбонат 5MgO · 4CO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O (де n = 6 – 7). Останній розкладається при 373 К з утворенням Mg(OH)<sub>2</sub> [17-19]. За більш високої температури (~ 473К) MgCO<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O, а також MgCO<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O розкладається до MgO.

Магній хлорид застосовують для виготовлення цементів, наприклад, цементу Сореля: 1 мас. ч. MgCl<sub>2</sub> + 2 мас. ч. MgO + вода, і на їх основі різних будівельних матеріалів. Магнезійний цемент складається з магній оксихлоридів, склад яких залежить від умов приготування і зберігання (температури і вологості атмосфери). Стійкими у звичайних умовах є 3MgO · MgCl<sub>2</sub> · 10H<sub>2</sub>O, 5MgO · MgCl<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O і 7MgO · MgCl<sub>2</sub> · 14H<sub>2</sub>O [5]. Магнезійні цементи – основа багатьох будівельних матеріалів. Виробництво покриттів для підлог із ксилоліту (магнезійного цементу з опилками), стінних перегородок із фіброліту (магнезійного цементу зі стружками) та інших обходиться дешевше, ніж із деревини. Застосування магнезійних і гіпсо-магнезійних цементів викликає особливий інтерес для південних безлісових районів, багатих у той же час соляними озерами. Магнезійні цементи застосовуються також і в якості зв'язуючого в абразивній промисловості. [4]

## II. Експериментальна частина

Відібрали зразки природного доломіту з Коржівського кар'єру Тернопільської області розміром 20-50 мм. Помололи до розмірів менше 3 мм і відсіяли фракцію 1-3 мм. Аналізували вміст Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> об'ємними методами аналізу, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – ваговим методом.

Провели прожарювання наважок природного доломіту масою по 10 г кожна на протязі 2 год за температури 1023, 1073, 1123 і 1173 К, після чого 5 г кожного одержаного декарбонізованого продукту контактували з 10 мл води для визначення вмісту іонів кальцію та магнію в суспензії. Результати досліджень наведені в табл. 1.

Другу частину прожарених матеріалів по 5 г кожен змішали з 0,1 н. розчином сульфатної кислоти для того, щоб перевести кальцій оксид у сульфат. Після взаємодії фази розділяли декантуванням та

**Table 1**  
The dependence of the liquid phase of the water slaked dolomite obtained calcination for 2 hours, and the temperature calcination

Temperature of roast, K	Content of Ca <sup>2+</sup> , mg/l	Content of Mg <sup>2+</sup> , mg/l
1023	470	500
1073	560	520
1123	780	600
1173	900	670

фільтруванням. Одержану тверду фазу висушували та проводили її кількісний аналіз та аналіз фільтрату на вміст кальцій-, магній- та сульфат-іонів.

Осадження кальцій сульфату із суспензії декарбонізованого за температури 1173 К доломіту проводили поступовим осадженням кислотою до повного осадження та визначали концентрацію кальцій-іонів у розчині після кожного додавання по 5 мл розчину сульфатної кислоти. Кінець реакції встановлювали за допомогою фенолфталеїну.

5 г прожареного за температури 1173 К доломіту розмелювали до розміру зерна менше 0,3 мм та змішували з дистильованою водою об'ємом 100 мл з метою отримання вапняної суспензії, в якій встановили вміст утвореного кальцій гідроксиду об'ємним методом. Через неї пропускали під

невеликим надлишковим тиском діоксид карбону до повного осадження кальцій гідроксиду та зв'язування розчинних сполук кальцію, точку еквівалентності фіксували за допомогою фенолфталеїну. Рідку фазу аналізували щохвилини на вміст кальцію в розчині.

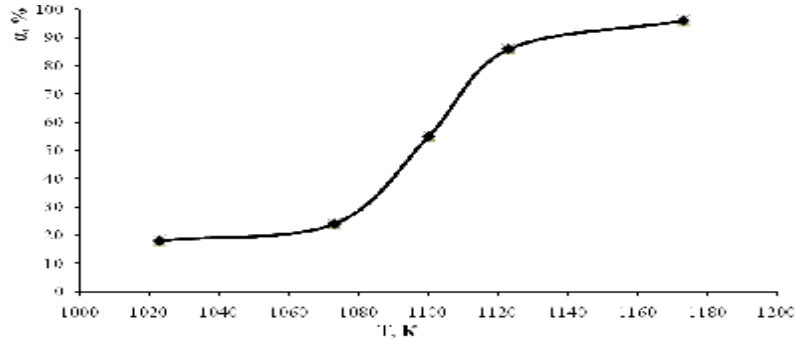
### III. Результати та обговорення

Кальцинований доломіт, одержаний за температури 1023 К, складається з активного магній оксиду та нерозкладених карбонатів кальцію та магнію. За температури процесу 1073 К загальна кількість магній оксиду зростає, а магній карбонату знижується. За підвищення температури кальцинації доломіту до 1123 та 1173 К різко зростає вміст магній та кальцій оксиду. Ступінь декарбонізації кальцій карбонату α та магній карбонату β (відношення маси розкладеного кальцій або магній карбонату після прожарювання до маси кальцій або магній карбонату в природному доломіті) в доломіті за різних температур приведено на рис. 1.

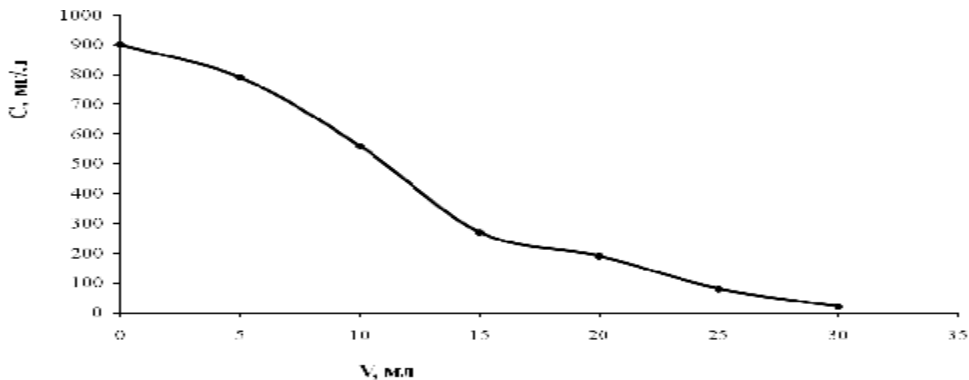
Ступінь декарбонізації кальцій карбонату α визначаємо за формулою:

$$\alpha = m_{\text{CaCO}_3}^1 / m_{\text{CaCO}_3} \cdot 100\%; \quad (1)$$

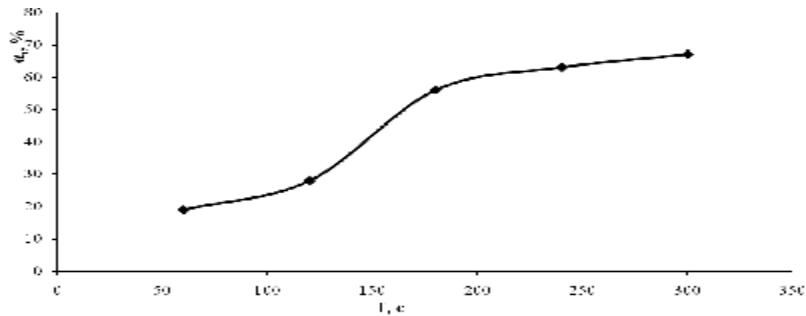
де  $m_{\text{CaCO}_3}^1$  – маса розкладеного кальцій карбонату в кальцинованому доломіті;  $m_{\text{CaCO}_3}$  – маса кальцій карбонату в природному доломіті.



**Fig. 1.** The roasting degree of calcium carbonate (α) in the calcined dolomite depending on the roasting temperature (T).



**Fig. 2.** Dependence of concentration (C) of the calcium ions in solution on the amount of added sulfuric acid (V) 10 g of calcined dolomite.



**Fig. 3.** The degree of carbonation of calcium hydroxide ( $\alpha$ ) in suspension calcined dolomite depending on the time of absorption of carbon dioxide ( $\tau$ ) for its fixed costs 100 dm<sup>3</sup> / h.

Із рис. 1 видно, що з підвищенням температури зростає ступінь декарбонізації кальцій і магній карбонату. В діапазоні температур 1080 К – 1120 К відбувається різкий скачок, а з подальшим підвищенням температури інтенсивність декарбонізації знижується та процес протікає зі сталою швидкістю.

5 г доломіту одержаного за температури 1173 К, добавляли до 100 мл води, нейтралізували 1М розчином сульфатної кислоти, рівними об'ємами по 5 мл до повного осадження кальцій сульфату, кінець реакції фіксували по фенолфталеїну. Під час нейтралізації проводили аналіз концентрації кальцій- та магній-іонів у рідкій фазі. Результати досліджень наведені на рис. 2.

Із рис. 2 видно, що процес нейтралізації кальцій оксиду в суспензії декарбонізованого доломіту сульфатною кислотою спочатку відбувається інтенсивно і після того, як прореагує основна кількість кальцій оксиду, реакція проходить менш інтенсивно.

В наступних експериментах було проведено осадження кальцій гідроксиду із суспензії кальцинованого доломіту карбон діоксидом.

Встановлено, що чим більше насичена суспензія іонами кальцію, тим більше утворюється осаду кальцій карбонату в результаті даної реакції, тобто можна таким чином весь утворений кальцій оксид перевести в нерозчинний карбонат. Ступінь карбонізації кальцій гідроксиду  $\alpha$ , характеризується відношенням кількості іонів кальцію, що вступили у взаємодію із діоксидом карбону до початкової кількості іонів кальцію.

Результати досліджень приведені на рис. 3.

Ступінь карбонізації кальцій гідроксиду  $\alpha$ , визначаємо за формулою:

$$\alpha = [\text{Ca}^{2+}] / [\text{Ca}^{2+}]_0 \cdot 100\% \quad (2)$$

де  $[\text{Ca}^{2+}]$  – концентрація кальцій-йонів у розчині, що прореагували з карбон діоксидом;  $[\text{Ca}^{2+}]_0$  – початкова концентрація кальцій-йонів у суспензії кальцинованого доломіту.

Із рис. 3 видно, що процес нейтралізації суспензії декарбонізованого доломіту карбон діоксидом за

його сталої витрати відбувається нерівномірно. Спочатку швидкість реакції велика і коли прореагує основна частина кальцій оксиду вона різко зменшується.

В результаті досліджень встановили, що активний кальцій оксид утворюється під час кальцинації доломіту і кількість його залежить від температури та тривалості процесу, чим вища температура і більша тривалість прожарювання, тим повніше декарбонізується кальцій карбонат в доломіті. Отже кальцій та магній карбонати можна повністю розкласти до оксидів.

Встановлено, що для зв'язування із суспензії кальцій оксиду можна використати розчин сульфатної кислоти, за допомогою якої кальцій-іони перевести у малорозчинний кальцій сульфат, та одержати продукт, який містить активний магній оксид та наповнювач у вигляді гіпсу.

Також для переведення кальцій-йонів у нерозчинну форму з кальцій оксиду можна осадити карбонат за допомогою карбон діоксиду і таким чином отримати продукт, що складається з активного магній оксиду та кальцій карбонату.

## Висновки

1. В результаті взаємодії кальцинованого за різних температур та тривалості прожарювання доломіту та розчину сульфатної кислоти можна перевести сполуки кальцію в сульфат, оскільки магній карбонат значно повільніше реагує із сульфатною кислотою. Магній оксид за різних умов одержання має різну активність, але швидкість взаємодії його з кислотою нижча за швидкість взаємодії кальцій оксиду.
2. Найбільше активної форми магній оксиду утворюється за недовготривалі кальцинації та за помірних значень температури близько 1023 К, під час збільшення тривалості процесу одержаний магній оксид утворює менш активну форму, а за температури 1173 інтенсивно відбувається декарбонізація з повним перетворенням магній карбонату в

малоактивний оксид та утворенням великої кількості кальцій оксиду.

3. Під час осадження кальцій гідроксиду сульфатною кислотою концентрація кальцій-йонів у концентрованому розчині спочатку різко знижується. Далі, за невисокої концентрації кальцій-йонів, їх осадження відбувається повільно до завершення реакції.
4. Розчинні сполуки кальцію в водній суспензії

декарбонізованого доломіту за температури вищої 1173 К можна повністю осаджувати пропусканням стисненого карбон діоксиду та перетворювати їх в нерозчинні карбонати. В доломітах, одержаних за нижчої температури, значно менше активних сполук кальцію, але активність оксиду магнію дещо вища.

- [1] М.Е. Pozin, Tehnologija mineral'nyh solej (udobrenij, pesticidov, promyshlennyh solej, okislov i kislot), ch. I, izd. 4-e, ispr. (Izdatel'stvo «Himija», 1974).
- [2] М.А. Jejdenzon, Magnij (Metallurgija, Moskva, 1969).
- [3] О.М. Дуда, І.Ю. Костів, Visnik Priкарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Serija Himija Vipusk XII, 44 (2011).
- [4] О.М. Дуда, І.Ю. Костів, Visnik Priкарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Serija Himija Vipusk X, 45 (2010).
- [5] М.Н. Карпет'янц, С.І. Дракин, Obshhaja i neorganicheskaja himija (Himija, Moskva, 1981).

О.М. Дуда<sup>1</sup>, І.Ф. І.Ю. Костів<sup>2</sup>

## The Interaction of Water Suspension Incarbonic Dolomite with Sulfuric Acid and Carbon Dioxide

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

<sup>2</sup>The State Scientific Research Institute of Gallurgy, Kalush

The interaction of aqueous suspension of calcium chloride has been studied at different temperatures and at the duration of natural dolomite and solutions of sulfate acid and also carbon dioxide. Studied composition of formed products. Established that the reaction rate of magnesium oxide with acid or carbon dioxide is lower than calcium oxide. The conditions of obtaining of active magnesium with content ballast calcium carbonate and sulfate, which is connected to soluble calcium. For 1023 K temperature forms the most active magnesium oxide, increasing it to 1123 K, magnesium oxide is passivated and increasing the number of active calcium oxide. Soluble calcium compound completely pass into insoluble sulfates or carbonates by passing through a suspension of carbon dioxide or solution of sulfate acid neutralization. Thermo activated dolomite which containing active magnesium oxide and various forms of inert material can be used for obtaining magnesia binders.

**Keywords:** incarbonic dolomite, magnesia binders, magnesium, sulfate acid, calcium chloride, carbon dioxide.