УДК 546.46.5:661:183:82

М. І. Сичов, к.х.н., **Л. В. Коломієць,** д.т.н., **К. Ф. Боряк,** д.т.н.

Одеська державна академія технічного регулювання та якості, м. Одеса

ВИВЧЕННЯ УМОВ ОТРИМАННЯ СПОЛУК МАГНІЮ ОСОБЛИВОЇ ЧИСТОТИ З ЙОГО ХЛОРИДУ

У статті розглянуті питання забезпечення якості важливих для нової техніки сполук магнію – його хлориду та оксиду. Вивчені процеси лужного гідролізу магній-іонів і його особливості в межах високих концентрацій іонів магнію. Показано, що в таких умовах утворюються лужні розчини, які містять комплекси магнію, які мають здатність при розбавленні утворювати осад гідрооксиду магнію з особливими властивостями: висока поглинаюча здатність до домішкових іонів 3-d елементів та значну швидкість фільтрації, що особливо важливо в технології сполук магнію. На основі одержаних дослідних даних надані рекомендації щодо технології отримання високочистих сполук хлориду і оксиду магнію. Дані рекомендації щодо можливості застосування такої технології для отримання інших високочистих сполук-хлоридів калію, натрію і кальцію, які важливі у фармацевтичному виробництві.

Ключові слова: *магній, гідроліз, комплекси магнію оксид, хлорид, домішки, очистка, фільтрація гідроксиду магнію.*

Постановка проблеми в загальному вигляді визначається потребами техніки в сполуках магнію, насамперед, його оксиду та гідроксиду, деяких солей високого ступеня чистоти. Особливі умови по мінімальному вмісту сполук 3-d металів ставлять виробництва оптичних, люмінофорних, електротехнічних матеріалів, монокристалів, еталонів для аналізів, фармакопейних препаратів, медицина [1]. Разом з тим гідроксид магнію, який є сировиною для отримання його оксиду при термічному розкладі, має схильність до сорбції сполук більшості металів, що стає на заваді його чистоті, але може бути використаний для концентрування ряду елементів в хімічному аналізі та в технологіях виділення їх з розчинів. Перспективними є можливості використання гідроксиду магнію для сорбції бору та урану з морської води, очистки вод і розчинів від радіонуклідів [2]. Структура осаду гідроксиду магнію, проблеми його фільтрації є предметом уваги багатьох дослідників в області хімії та хімічної технології [3 – 5]. Більшість дослідників вважають найбільш важливою частиною процесу утворення гідроксиду його зародкову фазу та саму швидкість процесу. Звичайно, можливо вважати що первинна фаза осадження є визначальною і для сорбції домішкових сполук металів гідроксидом магнію. Висока швидкість осадження цього гідроксиду лужними реагентами не дає можливості вивчити як склад гідрооксокомплексів, так і властивості зародкових і первинних часток осаду.

До того ж відомі дослідження процесів осаду гідроксиду магнію проводились при концентраціях металу в розчинах концентрацією не більше, ніж 1 моль/дм^3 [3 – 5].

Мета дослідження полягає у вивчені умови гідролізу іонів магнію в розчинах його хлориду в межах концентрацій 0,5 – 4,7 моль/дм^3, та умов отримання легкофільтруємого осаду гідрооксиду магнію, концентрації на ньому домішкових іонів, переважно 3-d металів для цілей очистки ряду солей. Дослідження проводились з використанням хлориду магнію кваліфікації «х.ч.» по ГОСТ 4209-77, гідроксид натрію «ос.ч.18-3»по ТУ 6-09-5399-88. Для приготування розчинів застосовувалася вода дистильована кваліфікації «ос.ч.27-5». Аналітичне визначення домішкових елементів було проведено атомно-абсорбційним методом із застосуванням атомізації полум'я «повітря-ацетилен». Вивчалась можливість очистки розчинів хлориду магнію від мікрокількостей домішкових іонів співосадом з гідроксидом магнію.

Були проведені дослідження гідролізу іонів магнію в розчинах його хлориду 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 4,7 моль/дм^3 при різних співвідношеннях кількості реагентів в системі $MgCl_2$ – $NaOH$–H_2O. Встановлено виражену залежність проходження гідролізу і складу фаз від початкової концентрації іонів магнію в розчині та співвідношення реагентів.

Ця особливість вже помітна при концернтрації хлориду магнію в розчині в 1 моль/дм^3. Вирахувані значення добутку розчинності для первісних фаз гідролізу мали значення (2,41 – 2,64) 10^{-10}, що достатньо відповідає значенню для лабільної (активної) форми гідроксиду магнію з добутком розчинності в 3,47 10^{-10} [6, 7]. Первісна, лабільна форма осаду здатна до

взаємодії і розчиненню в хлориді магнію, утворюючи знову рідку фазу, що має вміст лугу. Така розчинність посилюється з ростом концентрації хлориду магнію і вона є достатньо значною без утворення твердофазних продуктів гідролізу (рис. 1).

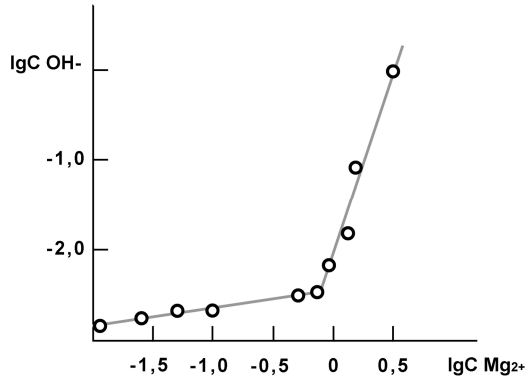

Рисунок 1 – Максимальна лужність розчинів $MgCl_2$ з NaOH

Гідроліз магнію на стадіях лужного гідролізу, що передує утворенню його гідроксиду, проходить при утворенні гідроксокомплексів, в тому числі і поліядерних [8]. Такі гідроксокомлекси переважають в концентрованих розчинах хлориду магнію (4 – 4,7 моль/дм^3) та існують в метастабільному розчинному стані. Розбавлення водою таких розчинів призводить до випадіння осаду, склад якого наприкінці є стабільною фазою гідроксиду магнію. З метою вивчення процесу формування осаду, що має підвищені сорбційні та фільтраційні властивості, проводили лужну поліконденсацію концентрованих розчинів хлориду магнію (4 – 4,7 моль/дм^3) з наступним розбавленням водою до концентрації 0,5 моль/дм^3. Сам процес утворення осаду проходить стадії: зародкові частки → первісні частки → сформовані кристали, що було встановлено методами термографічного аналізу на дериватографі Паулік, Ердеї, ІК-спектроскопії – на спектрометрі IR-75, електроній мікроскопії вугільних реплік на мікроскопі Hitachi H-500 при збільшенні в 50000 – 80000 разів. Осад гідроксиду магнію утворюється в умовах невеликого пересичення $n=(a_{Mg}^{2+} \bullet a^2_{он}^{-}) / MP_{Mg(OH)2}$, де a_{Mg}^{2+} та $a_{он}$ – активності магній- та гідроксид-іонів на початку розбавлення розчину хлориду магнію, поліконденсованого лугом, $MP_{Mg(OH)2}$ – множина розчинності для осаду Структура осаду утворюється по механізму масової кристалізації з тривалим (5 – 20 хв) індукційним періодом. Такі умови осадження колектору гідроксиду магнію при поступовому зниженні pH від 9,5 до 8,5 – 8,7 в реакційному об`ємі дозволяють створити умови для орієнтовного нарощування кристалів при збереженні високої сорбційної здатності осаду до домішкових іонів в розчині в зародкових і первинних структурах в ході кристалізації. Вибраний спосіб співосадження мікрокількостей домішкових іонів забезпечує не тільки рівномірну їх сегрегацію у міжшаровому просторі кристалічної решітки сформованої структури осаду, але й безповоротність співосадження, що підтверджено значеням величини розподілу $\lambda > 1$ в рівнянні Дернера-Ґоскінса [9]. Осад гідроксиду магнію має високу швидкість фільтрації, яка залежить від величини вихідного пересичення n на початковому періоді розбавлення лужногідролізованого концентрованого розчину хлориду магнію.

Значення коефіцієнтів фільтрації осаду гідроксиду магнію (рис. 2) суттєво відрізняються від таких, що мають осади, які одержані шляхом прибавлення лугу до розчину (загальновідомий спосіб осадження) з коефіцієнтом фільтрації $K_ф$=0,08•10^{-7} м/год [4].

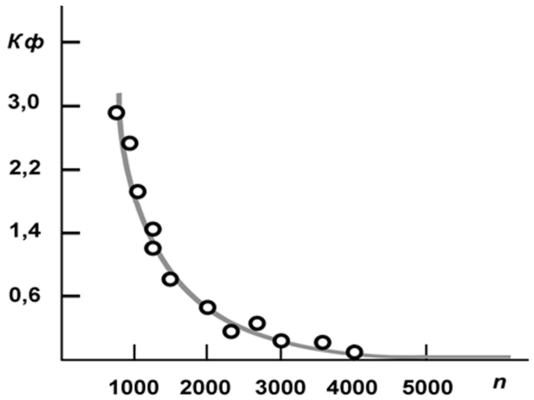

Рисунок 2 – Залежність коефіцієнта фільтрації $K_ф$ від величини n

Ступінь очистки розчинів хлориду магнію залежить як від величини вихідного лужного модулю $\acute{a}$ =[OH]/[Mg^{2+}], так і від кінцевої, після розбавлення, концентрації розчину $MgCl_2$ (табл. 1). Ці величини визначають склад і концентрацію гідроксокомплексів магнію та їх взаємодію при гідролізі в процесі розбавлення розчину $MgCl_2$ (табл. 1), що в результаті визначає швидкість процесу нарощування Ці величини визначають склад і концентрацію гідроксокомплексів магнію та їх взаємодію при гідролізі в процесі розбавлення розчину $MgCl_2$ (табл. 1), що в результаті визначає швидкість процесу нарощування кристалів та властивості осаду гідроксиду магнію. Як видно з даних табл. 1 при осадженні 5 – 10 % вихідної кількості магнію при розбавленні до 05 – 1,0 моль/дм^3 досягається високий ступінь очистки розчину від домішкових іонів

Таблиця 1 – Залежність чистоти розчину $MgCl_2$ від умов гідролізу

Вид мікро-домішки	Вміст мікродомішок, мас. % (в перерахунку на $MgCl_2$)						
	[OH-] / [Mg2+] у вихідному розчині*			$[MgCl_2]$ після розбавлення**, моль /дм^3			
	0,02	0,05	0,10	3,0	2,0	1,0	0,5
Fe	$5•10^{-5}$	$1•10^{-6}$	$3•10^{-7}$	$8•10^{-5}$	$2•10^{-5}$	$5•10^{-7}$	$1•10^{-7}$
Mn	$3•10^{-5}$	$5•10^{-6}$	$1•10^{-6}$	$5•10^{-4}$	$3•10^{-5}$	$1•10^{-6}$	$6•10^{-7}$
Cu	$1•10^{-5}$	$7•10^{-6}$	$1•10^{-6}$	$1•10^{-4}$	$2•10^{-5}$	$1•10^{-6}$	$2•10^{-7}$
Ni	$6•10^{-5}$	$5•10^{-6}$	$1•10^{-7}$	$1•10^{-4}$	$2•10^{-6}$	$8•10^{-7}$	$2•10^{-7}$
Co	$1•10^{-5}$	$2•10^{-6}$	$4•10^{-7}$	$8•10^{-4}$	$4•10^{-5}$	$1•10^{-6}$	$3•10^{-7}$
Cr	$2•10^{-5}$	$7•10^{-6}$	$1•10^{-6}$	$1•10^{-4}$	$2•10^{5}$	$6•10^{-6}$	$4•10^{-7}$
V	$1•10^{-5}$	$1•10^{-5}$	$2•10^{-6}$	$1•10^{-4}$	$7•10^{-5}$	$1•10^{-5}$	$2•10^{-6}$
B	$5•10^{-3}$	$6•10^{-5}$	$6•10^{-7}$	$1•10^{-2}$	$3•10^{-3}$	$2•10^{-5}$	$1•10^{-6}$
Ca	$1• 10^{-3}$	$2•10^{-4}$	$7•10^{-6}$	$5•10^{-3}$	$8•10^{-4}$	$1•10^{-4}$	$1•10^{-5}$
S	$1•10^{-3}$	$6•10^{-4}$	$3•10^{-6}$	$2•10^{-3}$	$6•10^{-4}$	$3•10^{-4}$	$5•10^{-6}$

*Концентрація $MgCl_2$ після розбавлення складала 0,5 моль/дм^3

**Співвідношення $[OH^-]$ / $[Mg^{2+}]$ у вихідному розчині складало 0,08

Таблиця 2 – Залежність чистоти $MgCl_2$ та MgO в оптимальних умовах очистки

Вид мікро-домі-шки	Вміст мікродомішок, мас. % (в перерахунку на $MgCl_2$ та на MgO)					
	$MgCl_2$			MgO		
	Неочищена сполука	Очищена сполука	Ступінь очистки	Неочищена сполука	Очищена сполука	Ступінь очистки
Fe	$2•10^{-4}$	$1•10^{-7}$	$2•10^{3}$	$5•10^{-4}$	$5•10^{-7}$	$1•10^{3}$
Mn	$2•10^{-3}$	$6•10^{-7}$	$3•10^{3}$	$5•10^{-3}$	$1•10^{-6}$	$5•10^{3}$
Cu	$5•10^{-4}$	$2•10^{-7}$	$3•10^{3}$	$1•10^{-3}$	$1•10^{-6}$	$1•10^{3}$
Ni	$3•10^{-4}$	$2•10^{-7}$	$2•10^{3}$	$7•10^{-4}$	$2•10^{-7}$	$3•10^{3}$
Co	$1•10^{-3}$	$3•10^{-7}$	$3•10^{3}$	$2•10^{-3}$	$5•10^{-7}$	$4•10^{3}$
Cr	$3•10^{-3}$	$4•10^{-7}$	$7•10^{3}$	$7•10^{-3}$	$1•10^{-6}$	$7•10^{3}$
V	$2•10^{-4}$	$2•10^{-6}$	$1•10^{2}$	$5•10^{-4}$	$1•10^{-6}$	$5•10^{2}$
B	$2•10^{-2}$	$1•10^{-6}$	$2•10^{4}$	$5•10^{-2}$	$1•10^{-6}$	$5•10^{4}$
Ca	$1•10^{-2}$	$1•10^{-5}$	$1•10^{3}$	$1•10^{-2}$	$1•10^{-5}$	$1•10^{3}$
S	$2•10^{-3}$	$5•10^{-6}$	$4•10^{2}$	$5•10^{-3}$	$1•10^{-5}$	$5•10^{2}$

*Концентрація $MgCl_2$ після розбавлення складала 0,5 моль/дм^3

**Співвідношення $[OH^-]$ / $[Mg^{2+}]$ у вихідному розчині складало 0,08

Лужна поліконденсація іонів магнію в концентрованих розчинах його хлориду з наступним розбавленням є універсальним прийомом як для отримання високочистих сполук магнію у вигляді його хлориду і оксиду (рис. 3), так і для можливої очистки ряду солей – NaCl, KCl, $CaCl_2$,, які мають також широке застосування у фармацевтиці і в медицині для виготовлення розчинів для фантомів МРТ і розчинів для гемодіалізу по тій же схемі (рис. 4). Очищення також можливе і для інших лужних та лужно-земельних хлоридів, що потребує досліджень. Такі технології не потребують складного обладнання та особливих прийомів і достатньо просто можуть бути освоєні на існуючій сировинній базі ряду галургій них українських підприємств. Щодо відходів, то і вони можуть мати застосування. Основний з них – гідроксид магнію, як колектор домішок сполук металів у наданій схемі, містить в мас. % (в перерахунку на MgO) Fe – $4•10^{-3}$, Mn – $4•10^{-2}$, Cu – $1•10^{-2}$, Ni – $6•10^{-3}$, Co – $2•10^{-2}$, Cr – $6•10^{-2}$, V – $4•10^{-2}$, B – $4•10^{-1}$, Ca – $4•10^{-2}$, S – $3•10^{-2}$. В кожному циклі очистки цей колектор виводиться з процесу і може бути використаний на відповідні потреби – виробництво термостійкої кераміки, теплоізоляційних матеріалів, покриття трансформаторної сталі та інше [10]. Самі ж очищені цільові розчини солей можуть бути неодноразово доочищені до супервисокого ступеню чистоти згідно конкретних вимог і потреб новітньої техніки у її виробництві.

Отримані результати можуть бути застосо-

вані для концентрування іонів більшості металів та радіонуклідів, що особливо важливо при проведені хімічних аналізів по їх вмісту та для очистки природних і технічних розчинів. Оцінка запропонованого способу із застосуванням гідролітичного осадження гідроксиду магнію у вивчених умовах для концентрування та співосадження урану як на модельних розчинах, так і на концентрованих природних, що містять високу його концентрацію, показує високу ефективність такого колектору з сорбційною ємкістю СЄ=45,8 мг урану на 1 г $Mg(OH)_2$, що є одного порядку з величиною для найбільш відомого сорбенту на основі гідроксиду титану.

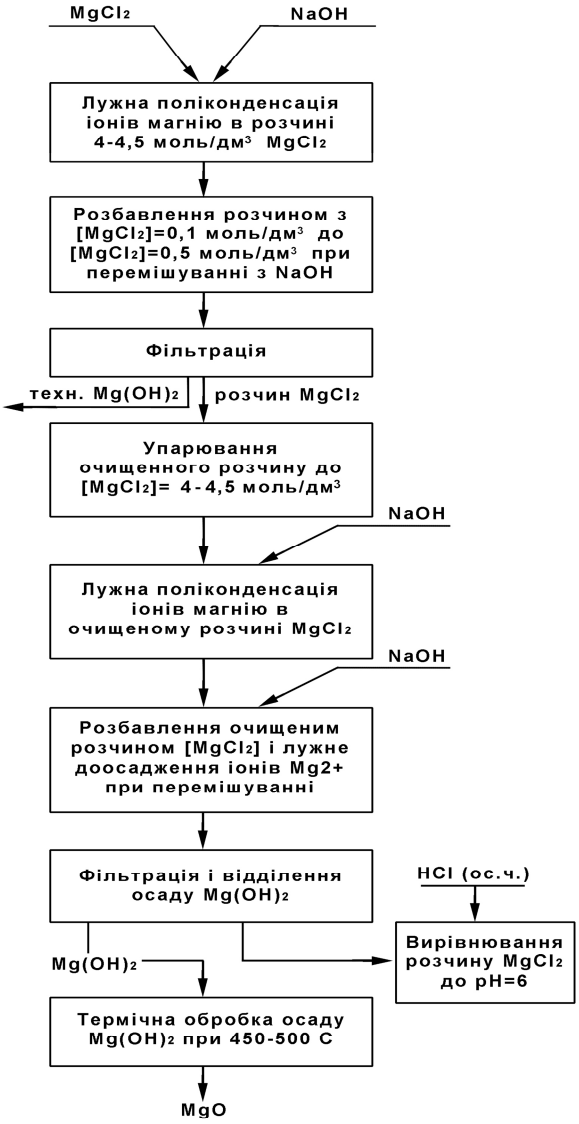

Рисунок 3.
Схема отримання високо чистих MgCl2 і MgO

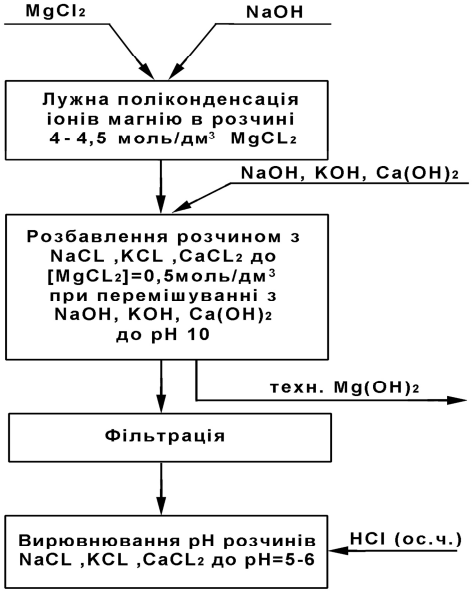

Рисунок 4.
Схема отримання розчинів NaCL ,KCL ,CaCL2 фармакопейної чистоти

Висновки. В роботі виконані дослідження процесів глибокої очистки хлориду магнію і його оксиду та надані результати досліджень, що дозволяють зробити висновки щодо можливостей ефективної очистки і отримання високочистих сполук хлоридів лужних та лужно-земельних елементів, потреба в яких викликана розвитком галузей новітньої техніки, потреб медицини, виробництва фармацевтичних препаратів, в аналітичній хімії та для цілей очистки природних та стічних вод від шкідливих метал-іонів та радіоактивних ізотопів. Надано варіанти технологічних схем, ґрунтованих на результатах виконаних досліджень.

Список використаних джерел

1. Сычев М. М. Перспективы использования золь-гель метода в технологии неорганических материалов / М. М. Сычев. – Журн. прикл. химии. – 1990. – Т. 63. – № 3. – С. 489 – 499.

2. Новиков А. И. Соосаждение урана (VI) с гидратированными оксидами железа (III), циркония, марганца (IV) и магния, / А. И. Новиков, Л. Н. Гордеева // Радиохимия. – 1972. – Т. 14. – № 1. – С. 14 – 20.

3. Чалый В. П. Гидроокиси металлов / В. П. Чалый. – К.: Наукова думка, 1972. – 160 с.

4. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов / И. М. Вассерман. – Л.: Химия, 1980. – 207 с.

5. Hisahiko Einaga. The hydrolitik precipitation reaction of Mg(II) aqueous $NaNO_3$ solution / Einaga Hisahio // J. Nucl. Inorgan Chem. – 1981. – V.3. – pp. 229 – 233.

6. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье – М.: Химия. – 1979. – 480 с.

7. Виноградова Е. Н. Влияние температуры и концентрации соли на pH среды при осаждении гидроксида магния / Е. Виноградова // Труды комисси по аналитической химии. – М.: Изд-во АН СССР. – 1951. – Т. III (VI). – С. 138 – 145.

8. Бурков К. А. Гидролиз перхлората магния при температурах 25 – 140^{0}С / К. А. Бурков, Е. А. Бусько Л. А. Гармаш // Журн. неорг. химии – 1976. – Т.23. – № 7. – С. 1767 – 1773.

9. Doerner H. A. Co-precipitation of Radium and Barium sulfates / H. A. Doerner, W. M. Hoskins // J. Amer. Chem. Soc. – 1925. – V.47 – pp. 662–675.

10. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Ч.1. / М. Е. Позин. – Л.: Химия, 1974. – 268 с.

Надійшла до редакції 01.03.2017 р.

Рецензент: д.х.н., проф. Зінченко В. Ф., Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, м. Одеса.

М. И. Сычев, к.х.н., **Л. В. Коломиец,** д.т.н., **К. Ф. Боряк,** д.т.н.

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ МАГНИЯ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ ИЗ ЕГО ХЛОРИДА

В статье рассмотрены вопросы обеспечения качества важных для новой техники и медицины соединений хлорида и оксида магния высокой степени чистоты. Изучены процессы щелочного гидролиза магний-ионов, их особенности в границах высоких концентраций данных ионов. Показано, что в таких условиях образуются щелочные растворы, которые содержат гидроксокомплексы магния, способные осаждаться при разбавлении в виде гидрооксида магния с особыми свойствами: высокая сорбционная способность к примесным ионам 3-d элементов и значительная скорость фильтрации, что особенно важно в технологии отделения такого осадка. На основе полученных результатов исследований даны рекомендации относительно технологии получения высокочистых хлорида и оксида магния. Даны рекомендации относительно возможности применения результатов исследований и технологических приемов для получения и других высокочистых соединений – хлоридов натрия, калия и кальция, которые также широко применяются в медицине и в фармацевтическом производстве.

Ключевые слова: *магний, гидролиз, комплексы магния, оксид, хлорид, примесные ионы, очистка, фильтрация гидроксида магния.*

M. I. Sychev, PhD, **L. V. Kolomiet**s, DSc, **K. F. Boryak,** DSc

STUDY OF CONDITIONS UNDER WHICH HIGH PURITY MAGNESIUM COMPOUNDS ARE OBTAINED FROM ITS CHLORIDE

In the article questions of providing quality of important for new technology Chloride compounds and Magnesium oxide of high level of purity are considered. The processes of magnesium ions alkaline hydrolysis and its features within the borders of high concentration of magnesium ions are studied. It is shown that in such conditions alkaline solutions are formed, which contain magnesium complexes that can form magnesium hydroxide sediment with special properties: high sorption capacity to impurity ions of 3-d elements and significant filtration rate, which are especially important in the technology of separation of such sediment. Based on results obtained in the study the recommendations on the technology of obtaining high-purity Chloride and Magnesium oxide are given. Recommendations regarding applicability of the research results and technological techniques for other high-purity compounds such as: Sodium chloride, Potassium and Calcium are given.

Keywords: *magnesium, oxide, chloride, admixtures, cleaning, hydrolysis, filtration.*